

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy PÉRACHON

Ingénieur I.N.S.A. (Chimie Industrielle)

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du système tungstène - Oxygène en présence de la phase gazeuse hydrogène - Vapeur d'eau

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	Président
CH. EYRAUD	} Examinateurs
S. TEICHNER	
J. BOUSQUET	

IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS

J. TIXIER & FILS, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy PÉRACHON

Ingénieur I.N.S.A. (Chimie Industrielle)

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
du système tungstène - Oxygène
en présence de la phase gazeuse
hydrogène - Vapeur d'eau**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE		Président
CH. EYRAUD		} Examinateurs
S. TEICHNER		
J. BOUSQUET		

IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS

J. TIXIER & FILS, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy PÉRACHON

Ingénieur I.N.S.A. (Chimie Industrielle)

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude
du système tungstène - Oxygène
en présence de la phase gazeuse
hydrogène - Vapeur d'eau**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Mai 1965, devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	Président
CH. EYRAUD	} Examineurs
S. TEICHNER	
J. BOUSQUET	

IMPRIMERIE DES BEAUX-ARTS
J. TIXIER & FILS, 19, RUE ROUX-SOIGNAT, LYON

1965

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

DOYEN : M. BRACONNIER

ASSESSEURS : MM. MESNARD, BOLDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Mlle MAITROT
MM. GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mlle GAUTHERON

Physique
Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C.S.U.
Chimie biologique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme ERICSON
MM. MARTEL
MATHIEU
ERBEIA
DESCOTES
PICARD Philippe
LEMOIGNE
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mlle CALAIS
M. GUSAKOW
Mlle THOMAS

Physique générale
Mécanique
Mécanique des Fluides
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Mathématiques
Physique M.P.C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques C.S.U.
Physique
Chimie Minérale

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON

Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF : M. BURNET

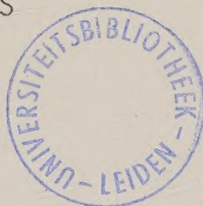
SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE : M. ROUX

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

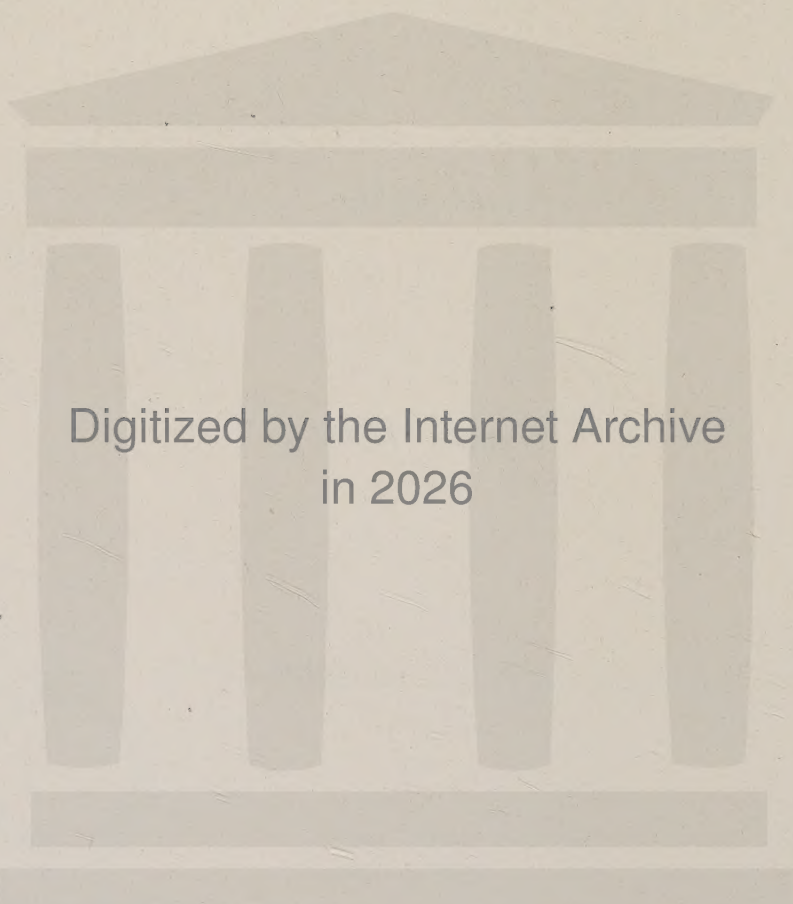
A MA MÈRE

A MON FRÈRE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS



En témoignage de ma reconnaissance et de
mon affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552628_0056

A MON MAITRE

Monsieur J. BOUSQUET

Maître de Conférences

à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

En témoignage de mon profond respect et de
ma vive gratitude.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES de LYON.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. BOUSQUET, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., pour toute la joie que j'ai eue à travailler dans son laboratoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma reconnaissance la plus vive pour les nombreux encouragements et conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer. Je me souviendrai longtemps de l'ambiance si sympathique de son laboratoire où j'ai appris le métier de chercheur.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu accepter de parrainer ce travail et de présider mon Jury et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester.

Je remercie Messieurs les Professeurs CH. EYRAUD et S. TEICHNER, Professeurs à la Faculté des Sciences de Lyon, d'avoir bien voulu accepter d'être membres de mon Jury.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur le Professeur R. RIVIERE, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., pour l'aide apportée dans l'élaboration de la partie étude structurale de ce travail.

Je garde le meilleur souvenir de mes camarades de laboratoire. Je les remercie vivement pour leur sympathie et les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Enfin, je sais combien je dois à ma mère pour son affection et pour les études qu'elle m'a permis de faire. Je veux remercier tout particulièrement mon frère de m'avoir orienté, un peu malgré moi, vers les études supérieures et de m'avoir fait aimer la Chimie.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU SYSTÈME TUNGSTÈNE - OXYGÈNE
EN PRÉSENCE DE LA PHASE GAZEUSE
HYDROGÈNE - VAPEUR D'EAU

INTRODUCTION

Le tungstène, élément de transition du 6^e groupe de la classification périodique de MENDELEIEV, est caractérisé par une valence variable, ce qui entraîne l'existence d'oxydes correspondant aux principaux degrés d'oxydation ; en outre, ont été caractérisés des oxydes intermédiaires dont la non stoechiométrie a été nettement établie.

Ces oxydes ont fait l'objet de nombreux travaux. REGNAULT (1) puis RICHE (2) ont étudié l'oxydation du tungstène chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau. Ils ont ainsi obtenu l'anhydride tungstique WO_3 . G. CHAUDRON (3) a montré qu'avant d'arriver au terme ultime de l'oxydation du tungstène on rencontre plusieurs équilibres admettant comme phases solides des oxydes intermédiaires entre WO_3 et WO_2 . L'identification de ces oxydes a été longtemps incertaine et les formules ont fait l'objet de nombreuses discussions. On a d'abord cru à l'existence d'un seul oxyde entre WO_3 et WO_2 : WÖHLER et ses collaborateurs (4, 5, 6, 7) ont proposé W_2O_5 ; d'autres auteurs ont suggéré W_4O_{11} : VAN LIEMPT (8, 9), W. REINDERS et A. VERVLOET (10), E. TARJAN (11) et H. FLASH (12), SCHENC et RABES (13) identifient quant à eux cette phase avec l'oxyde W_3O_8 .

Mais l'étude par diffraction X de la structure des produits de réduction de WO_3 a montré l'existence de deux phases intermédiaires entre WO_3 et WO_2 : (Travaux de O. GLEMSE et H. SAUER (14), G. HÄGG et A. MAGNELI (15), I. BERGER, N.G. SEBAST'JANOV, et L.K. PUTILINA (16), A. MAGNELI (17, 18, 19, 20).

Les dernières études de A. MAGNELI (21), R. GRIFFIS (22), I.A. VASIL'EVA (23), Ch. CHOAIN et F. MARION (24), G.R.

St PIERRE et collaborateurs (25), J. HEGEDUS (26) ont permis de conclure de manière concordante à l'existence des oxydes suivants :

— WO_3 dont on connaît plusieurs variétés allotropiques.

UEDA et ICHINOKAWA (27, 28) : triclinique jaune, stable aux températures inférieures à 740°C , quadratique jaune stable entre 740 et 1100°C , enfin une forme qui serait stable pour les températures supérieures à 1100°C et qui n'a pas été très étudiée. Ces structures ont également été observées par SHIGETOSHI et TANISAKI (29) qui, en outre, ont mis en évidence d'autres formes de WO_3 stables aux températures inférieures à la température ambiante.

— $\text{WO}_{2,90}$ (formule brute) ou $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ bleu - monoclinique

— $\text{WO}_{2,72}$ (formule brute) ou $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ violet - monoclinique

— WO_2 brun, monoclinique.

Nous nous sommes donc trouvés devant un groupe d'oxydes de structure bien connue. La littérature donnant pour les équilibres de ces oxydes avec l'hydrogène et la vapeur d'eau des résultats souvent contradictoires nous avons repris l'étude de ces équilibres et ce travail nous a permis de préciser les domaines de stabilité de ces composés en fonction de la température et du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$. Nous avons étudié tout particulièrement le système tungstène - oxygène entre WO_2 et W et mis thermodynamiquement en évidence l'existence d'une phase correspondant à la formule W_3O .

BIBLIOGRAPHIE

1. REGNAULT. — Ann. Ch. Phys. 2^e série, 1836, **62**, p. 352.
2. RICHE. — Ann. Ch. Phys. 3^e série, 1857, **50**, p. 2.

3. G. CHAUDRON. — Comptes Rendus, 1920, **170**, p. 1056.
4. L. WÖHLER et W. PRAGER. — Z. Elektrochem. angew. physik. chem., 1917, **23**, p. 199.
5. L. WÖHLER et O. BALZ. — Z. Elektrochem. angew. physik. chem., 1921, **27**, p. 415.
6. L. WÖHLER et R. GÜNTHER. — Z. Elektrochem. angew. physik. chem., 1923, **29**, p. 284.
7. L. WÖHLER, Z. SHIBATA et R. KUNST. — Z. Elektrochem. angew. physik. chem., 1932, **38**, p. 808.
8. I.A.M. Van LIEMPT. — Z. anorg. allg. chem., 1922, **120**, p. 267.
I.A.M. Van LIEMPT. — Z. anorg. allg. chem., 1923, **126**, p. 183.
9. I.A.M. Van LIEMPT. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1931, **50**, p. 343.
10. W. REINDERS et A.W. VERVLOET. — Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1923, **42**, p. 625.
11. E. TARJAN. — Naturwiss, 1931, **19**, p. 166.
12. F. EBERT et H. FLASH. — Z. anorg. allg. chem., 1934, **217**, p. 95 - 1936, **226**, p. 65.
13. SCHENC et RABES. — Z. anorg. allg. chem., 1949, **259**, p. 201.
14. O. GLEMSER et H. SAUER. — Z. anorg. allg. chem., 1943, **252**, p. 144.
15. G. HÄGG et A. MAGNELI. — Arkiv. Minéral. Géol., 1944, **19**, p. 1.
16. I. BERGER, N.G. SEBAST'JANOV et L.K. PUTILINA. — Zhur. Prorg. Kim., 1956, **1**, p. 1713.
17. A. MAGNELI. — Arkiv. Kemi., 1949, **1**, p. 223. - 1959, **1**, p. 513.
18. A. MAGNELI. — Nature, 1950, **165**, p. 356.
19. A. MAGNELI. — Arkiv. Kemi. Mineral Géol., 1946, 24 A, n° 2.
20. A. MAGNELI. — Nova Acta Regia Soc. Sci. Upsaliensis, 1950, 14, n° 8.
21. A. MAGNELI, ANDERSON, BLOMBERG et KIHNBORG. — Anal. Chem., 1952, **24**, p. 1998.
22. R. GRIFFIS. — J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, p. 398. - 1959, **106**, p. 418.
23. I.A. VASIL'EVA, Yu P. GUERASIMOV et Yu. P. SIMONOV. — Zhur. Fiz. Khim., 1957, **31**, p. 682. - 1960, **34**, p. 184.
24. Ch. CHOAIN et F. MARION. — Comptes Rendus, 1961, **252**, p. 3258.

25. G.R. St PIERRE, W.T. EBIHARA, M.J. POOL et R. SPEISER. — Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1962, **224**, p. 259.
 26. J. HEGEDÜS, K. SASVARI et J. NEUGEBAUER. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1961, **26**, p. 113.
 27. UEDA et ICHINIKAWA. — J. Phys. Soc. Japan, 1951, **6**, p. 122.
 28. UEDA et ICHINOKAWA. — Phys. Rev., 1951, **82**, p. 563.
 29. SHIGETOSHI et TANISAKI. — J. Phys. Soc. Japan, 1960, **15**, p. 566 et 1960, **15**, p. 573.
-

CHAPITRE I

ÉLABORATION DES OXYDES DE TUNGSTÈNE. PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DE CES OXYDES

Les équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène sont du type



A et B représentant les oxydes en équilibre qui sont des phases solides, non miscibles ; l'hydrogène et la vapeur d'eau constituant la phase gazeuse.

Pour un tel équilibre

$$K_p = P (H_2O) / P (H_2)$$

VARIANCE DU SYSTÈME

Nous effectuons nos expériences sous la pression atmosphérique. La pression totale des gaz $P (H_2) + P (H_2O)$ est donc fixée, à savoir une atmosphère.

Considérons un équilibre du type (1). La variance d'un tel système est déterminée par application de la relation de GIBBS

$$V = C + 1 - \varphi$$

L'équation (1) traduit un équilibre entre quatre substances : deux phases solides A et B et une phase gazeuse constituée par l'hydrogène et la vapeur d'eau.

Nous avons donc trois constituants indépendants :

$C = 3$ (hydrogène, oxygène, tungstène).

Deux phases solides et une phase gazeuse : $\varphi = 3$.

Le système est donc monovariant :

$$V = 3 + 1 - 3 = 1$$

Si la température est fixée, le rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ a une valeur parfaitement déterminée. Si nous considérons dans son domaine de stabilité, une seule phase solide A ou B en équilibre avec le mélange gazeux hydrogène — vapeur d'eau, nous avons $C = 3$ $\varphi = 2$ et le système est bivariant :

$$V = 3 + 1 - 2 = 2$$

Pour une température donnée, la phase solide considérée pourra exister pour toute valeur de K comprise entre deux valeurs K_1 et K_2 bien définies du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$. Pour un tel K_p à la température fixée, nous devons donc obtenir l'oxyde stable dans ces conditions quel que soit le produit de départ (tungstène ou oxyde de tungstène quelconque).

APPAREILLAGE

GRIFFIS (1) et VASIL'EVA (2) ont étudié les équilibres des oxydes de tungstène avec l'hydrogène et la vapeur d'eau par une méthode statique, la phase gazeuse réagissant sur les oxydes dans une enceinte fermée. Nous utilisons pour notre part la méthode dynamique mise au point par F. MARION (3) pour la préparation du protoxyde de fer.

a) Chauffage de la Substance.

Le chauffage de la substance étudiée est assuré par un four Chevenard-Joumier à réglage automatique. Ce four a été soigneusement calorifugé et réglé de façon à assurer l'uniformité de la température dans la zone où se trouve la nacelle de platine contenant le produit. La température mesurée au moyen d'un thermocouple chromel alumel est constante à $\pm 1^\circ$ près. La nacelle est elle-même placée dans un tube laboratoire horizontal. Nous avons choisi un tube de faible diamètre (20 mm) qui est traversé par un courant gazeux constamment renouvelé. Nous évitons ainsi l'influence perturbatrice de la diffusion thermique. Celle-ci peut en effet être importante pour le mélange hydrogène — vapeur d'eau : les molécules les plus lourdes ont tendance à descendre vers les zones froides tandis que les molécules les plus légères montent vers les zones plus chaudes.

b) Préparation du mélange gazeux hydrogène — vapeur d'eau.

L'hydrogène provenant d'une bouteille de gaz comprimé est purifié par passage sur du cuivre porté à 450°C .

L'hydrogène purifié passe dans un saturateur à vapeur d'eau, en pyrex, formé de quatre tubes (figure I-1), il pénètre dans le premier tube en traversant un verre fritté et barbote dans l'eau distillée contenue dans les trois premières colonnes, la dernière étant laissée vide pour éviter un entraînement de gouttes d'eau.

Le saturateur est plongé dans un bain de glycérine dont la température homogénéisée par agitation, est maintenue constante à moins de $1/10^\circ$ près.

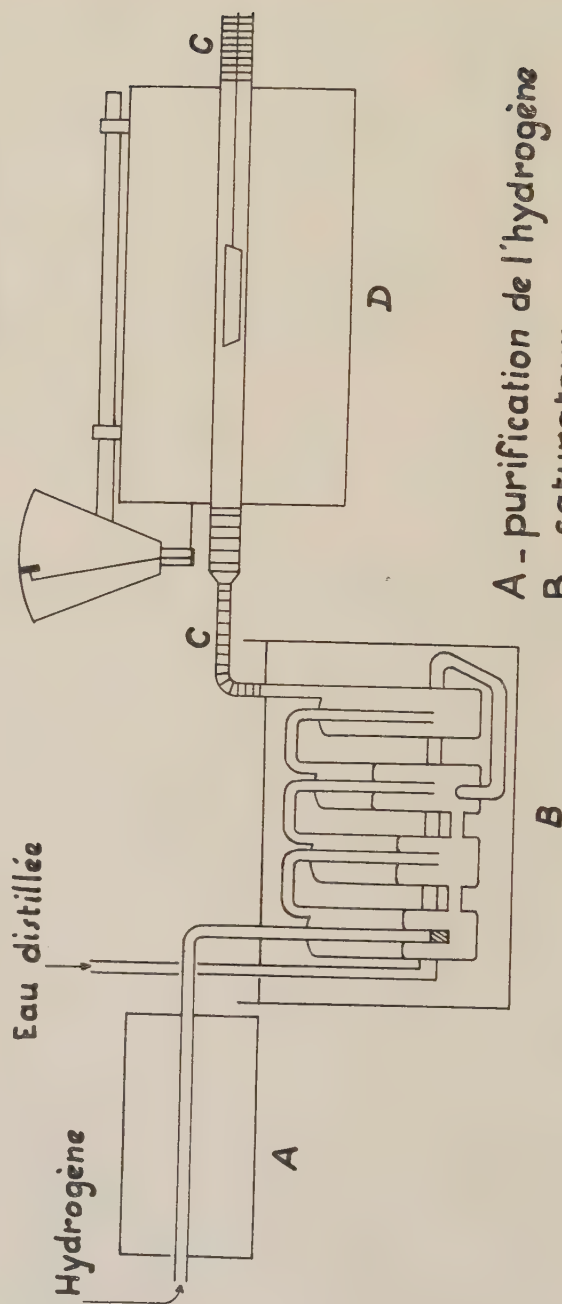
La sortie du saturateur est reliée au tube laboratoire, les parties extérieures au four et au thermostat étant maintenues à 100° par des cordons chauffants afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau.

La pression partielle de la vapeur d'eau est déterminée grâce à la connaissance de la température du saturateur et la pression partielle d'hydrogène par le fait que nous opérons sous une pression totale d'une atmosphère. Le débit gazeux à la sortie du four est en effet suffisamment faible pour pouvoir négliger la légère surpression qu'il entraîne.

Durant les expériences les variations éventuelles de la pression atmosphérique sont suivies au baromètre de précision.

Appareil pour l'obtention des oxydes de tungstène

Figure I_1



- A - purification de l'hydrogène
- B - saturateur
- C - cordons chauffants
- D - four à réglage automatique

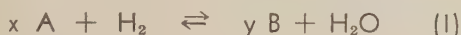
Nous pouvons donc finalement déterminer le rapport :

$$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)} = \frac{P(H_2O)}{P - P(H_2O)}$$

P désignant la pression atmosphérique.

MÉTHODE DE MESURE

Nous étudions un équilibre du type :



La nacelle de platine contient un poids connu de la substance A, par exemple. La température T du four CHENEVARD, donc celle de l'échantillon étudié est fixée. Nous fixons également la température t du saturateur, donc la valeur de $P(H_2O) / P(H_2)$. Dans ces conditions, ou bien la substance A sera réduite et $P(H_2O) / P(H_2)$ sera inférieur à K_p ou bien la substance étudiée n'est pas réduite et $P(H_2O) / P(H_2)$ sera supérieur ou égal à K_p . Nous effectuons un nouvel essai à la même température T avec un rapport $P(H_2O) / P(H_2)$ supérieur ou inférieur à celui utilisé dans l'expérience précédente selon qu'il y a eu ou non réduction.

De proche en proche, nous déterminons ainsi la valeur de K_p à la température T.

CALCULS

Pour un équilibre du type (I) la courbe représentant les variations de $\log K_p = \log P(H_2O) / P(H_2)$ en fonction de $1/T$ est sensiblement une droite.

La chaleur spécifique molaire à pression constante d'une substance s'exprime en fonction de la température T sous forme d'un polynome :

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Pour un équilibre du type (I) nous aurons une expression de la forme :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

Où Δa , Δb et Δc représentent les variations des coefficients a , b , c des polynomes pour la réaction étudiée.

Nous pouvons alors écrire :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \Delta c T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -R \ln K_p = \frac{\Delta H_0}{T} - \Delta a \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T - \frac{1}{2} \Delta c T^{-2} + C$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p + \Delta a \ln T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C . Nous en déduisons pour l'équilibre étudié :

La variation d'enthalpie standard pour la réaction considérée
 ΔH_{298}°

La variation d'énergie libre standard pour la réaction considérée
 ΔG_{298}°

La variation d'entropie standard pour la réaction considérée
 ΔS_{298}°

De ces résultats, il nous est ensuite possible de déterminer l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de la substance B par exemple, si ces valeurs sont connues pour A.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. GRIFFIS. — J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, p. 398. - 1959, **106**, p. 418.
 2. I.A. VASIL'EVA, Yu. P. GUERASIMOV et Yu. P. SIMONOV. — Zhur Fiz. Khim., 1957, **31**, p. 682. - 1960, **34**, p. 1811.
 3. F. MARION. — Thèse, Nancy, 1955.
-

CHAPITRE II

ANALYSE DES OXYDES DE TUNGSTÈNE

DÉTERMINATION DES FORMULES ET DES STRUCTURES

Au chapitre précédent nous avons exposé la méthode employée pour l'élaboration des oxydes de tungstène. Nous avons ainsi préparé les phases $\text{WO}_{2,90}$; $\text{WO}_{2,72}$; WO_2 et W_3O . Les produits de départ utilisés étaient soit l'oxyde immédiatement supérieur, soit l'oxyde immédiatement inférieur (le tungstène métallique ou WO_2 pour W_3O). Notons ici que la phase W_3O n'est pas stable à la température ambiante ; nous avons déterminé le domaine de stabilité de cette phase en fonction de la température et du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$. Cette étude fait l'objet du chapitre V.

Avant d'effectuer tout calcul ou toute détermination thermochimique que ce soit, nous avons jugé utile d'établir les formules brutes des diverses phases obtenues et nous assurer de leur existence en tant que phase par diffraction X.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les conditions dans lesquelles les phases ont été obtenues :

OXYDES	T (°C)	$K_p = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$
$\text{WO}_{2,90}$	560	2,50
$\text{WO}_{2,72}$	730	1,70
WO_2	630	0,62
W_3O	730	0,40

I. — ANALYSE PONDÉRALE

Les phases ainsi préparées ont été réoxydées à l'air ou sous très faible pression d'oxygène à 700°C. L'oxydation complète conduit à WO_3 . La composition brute des oxydes se déduit des poids de la substance étudiée et de l'anhydride tungstique formé. Par cette analyse pondérale élémentaire nous vérifions l'existence de phases de composition brute $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$ et WO_2 .

Ces résultats sont en accord avec de nombreux travaux récents (1, 2, 3, 4, 5). Dans les chapitres suivants nous exposerons les résultats de notre étude du système tungstène — oxygène entre WO_2 et W. Nous avons mis thermodynamiquement en évidence l'existence d'une nouvelle phase entre ces deux composés. L'analyse pondérale donne pour cette phase la composition brute W_3O .

II. — ANALYSE PAR DIFFRACTION X

L'étude par diffraction X des phases WO_3 , $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$, WO_2 et W a fait l'objet de nombreux travaux. Nos résultats concernant ces substances sont en accord avec ceux de MAGNELI (1).

Nous avons utilisé la méthode des poudres. La « poudre » à étudier est supportée par un bâtonnet de verre très fin, placé dans une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence, l'échantillon étant soumis au rayonnement $\text{K}\alpha$ du cobalt à 30 kv. et 10 mA.

Pour tous les oxydes le temps de pose fut 12 heures et il fut de 4 heures pour le tungstène.

RÉSULTATS

— L'anhydride tungstique que nous utilisons comme produit de départ est sous la forme triclinique stable aux températures inférieures à 740°C (1, 7). Le tableau (II-1) établit une comparaison

entre les distances interréticulaires d , déterminées par MAGNELI (1) et celles que nous avons calculées à partir du diagramme Debye Scherrer.

— Le tungstène utilisé également comme produit de départ, appartient au système cubique centré. Le tableau (II-2) établit une comparaison entre les distances interréticulaires d , données par la littérature (6) et celles que nous avons calculées.

— L'examen du diagramme Debye Scherrer obtenu pour le dioxyde WO_2 donne les résultats semblables à ceux de MAGNELI (voir tableau II-3). Cette structure est monoclinique.

— L'oxyde $WO_{2,90}$ a une structure du type monoclinique. Nous avons comparé dans le tableau (II-4) nos résultats et ceux de MAGNELI (1).

— L'oxyde $WO_{2,72}$ a une structure du type monoclinique. Les résultats le concernant figurent dans le tableau (II-5).

— Les résultats de notre étude de la phase W_3O sont exposés au chapitre V.

III. — CONCLUSION

L'examen des diagrammes Debye-Scherrer nous a permis d'une part, de nous assurer que les produits obtenus sont bien constitués par une seule phase solide et, d'autre part, d'identifier ces composés.

Ces différentes phases étant caractérisées nous pouvons étudier leur équilibre avec l'hydrogène et la vapeur d'eau et ainsi fixer les limites des domaines d'existence des différents oxydes de tungstène en fonction de la température et du rapport $P(H_2O) / P(H_2)$.

TABLEAU II-I

Etude par diffraction X de WO_3 - Distances interréticulaires
dédiutes du diagramme Debye-Scherrer - Intensité des raies

d (Angströms) d'après MAGNELI (1)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
3,835	3,830	très forte
3,762	3,760	très forte
3,642	3,639	très forte
3,342	3,340	moyenne
3,109	3,100	moyenne
3,076	3,073	moyenne
2,684	2,680	forte
2,661	2,666	forte
2,617	2,616	très forte
2,528	2,525	faible
2,509	2,510	faible
2,172	2,170	moyenne
2,149	2,150	moyenne
2,098		très faible
1,990	1,990	faible
1,966		très faible
1,917	1,916	moyenne
1,879	1,879	moyenne
1,820	1,820	moyenne
1,807	1,805	faible
1,793	1,792	moyenne
1,707	1,707	moyenne
1,687	1,686	moyenne
1,670	1,669	moyenne
1,638	1,638	forte
1,486	1,486	forte

TABLEAU II-2

Etude par diffraction X de W - Distances interréticulaires
déduites du diagramme Debye-Scherrer - Intensité des raies

d (Angströms) connues (6)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
2,238	2,230	très forte
1,582	1,580	faible
1,292	1,291	moyenne
1,1188	1,1182	moyenne
1,0008	1,0005	forte
0,9137	0,9137	forte

TABLEAU II-3

Etude par diffraction X de WO_2 - Distances interréticulaires
déduites du diagramme Debye-Scherrer - Intensité des raies

d (Angströms) d'après MAGNELI (1)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
4,78	4,75	faible
3,450	3,441	très forte
2,828	2,820	faible
2,446	2,440	faible
2,436	2,438	moyenne
2,418	2,412	forte
2,393	2,390	moyenne
1,847	1,842	très faible
1,827	1,822	faible
1,731	1,728	faible
1,724	1,722	forte
1,709	1,705	moyenne
1,698	1,695	moyenne
1,545	1,549	moyenne

TABLEAU II-3 (suite)

d (Angströms) d'après MAGNELI (1)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
1,537	1,538	moyenne
1,464	1,463	faible
1,406	1,405	moyenne
1,387	1,388	faible
1,354	1,355	très faible
1,297	1,296	faible
1,222	1,223	moyenne
1,195	1,196	faible
1,184	1,184	faible

TABLEAU II-4

Etude par diffraction X de $WO_{2,90}$ - Distances interréticulaires déduites
du diagramme Debye-Scherrer - Intensité des raies

d (Angströms) d'après MAGNELI (1)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
3,89	3,82	moyenne
3,77	3,71	forte
3,70	3,75	moyenne
3,64	3,60	moyenne
2,729	2,690	moyenne
2,640	2,638	moyenne
2,620	2,620	moyenne
2,211	2,208	faible
1,898	1,897	moyenne
1,884	1,880	moyenne
1,700	1,698	faible
1,695	1,690	moyenne
1,674	1,672	faible
1,550	1,548	faible
1,337	1,336	faible
1,262	1,260	faible
1,189	1,190	faible

TABLEAU II.5

Etude par diffraction X de $\text{WO}_{2,72}$ - Distances interréticulaires
dédiutes du diagramme Debye-Scherrer - Intensité des raies

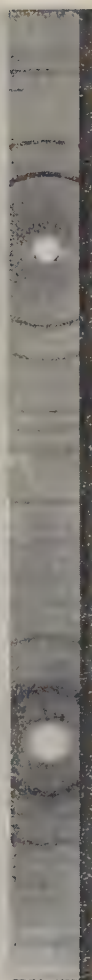
d (Angströms) d'après MAGNELI (1)	d (Angströms) mesurées	Intensité des raies
4,59		très très faible
4,54		très très faible
4,43		très très faible
3,78	3,72	très forte
3,73	3,70	moyenne
3,63	3,62	moyenne
3,44	3,41	moyenne
3,40	3,40	moyenne
3,39	3,36	moyenne
3,17	3,16	moyenne
2,91	2,900	faible
2,620	2,620	faible
2,522	2,524	faible
2,426	2,427	faible
2,218	2,218	faible
2,002	2,000	faible
1,888	1,889	faible
1,865	1,864	faible
1,684	1,182	faible
1,604	1,600	faible

BIBLIOGRAPHIE

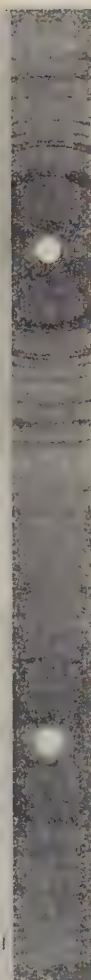
1. A. MAGNELI, ANDERSON, BLOMBERG et KIHILBORG. — Anal. Chem., 1952, **24**, p. 1998.
2. R. GRIFFIS. — J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, p. 398 et 1959, **106**, p. 418.
3. I.A. VASIL'EVA, Yu. P. GUERASIMOV et Yu. P. SIMONOV. — Zhur. Fiz. Khim., 1957, **31**, p. 682 et 1960, **34**, p. 1811.
4. Ch. CHOAIN et F. MARION. — Comptes Rendus, 1961, **252**, p. 3258.
5. G.R. ST PIERRE et col. — Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1962, **224**, p. 259.
6. SWANSON et col. — Reports, N. B. S., 1951.
7. UEDA et ICHINOKAWA. — Phys. Rev., 1951, **82**, p. 563.

ETUDE DES OXYDES DE TUNGSTENE PAR DIFFRACTION "X"

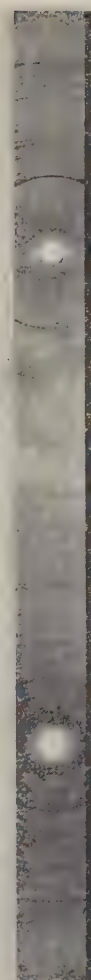
DIAPHRAGME EN PAPER-SUPREX, SAUF L'UN DANS UNE CHAMBRE DE 160 °C., DE
CIRCONEFERENCE AVEC LE RAYONNEMENT K α DU COBALT A 30 KV. ET 10 ES.



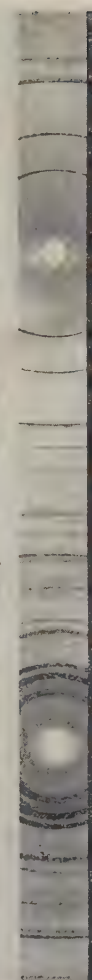
POSE 12 HEURES



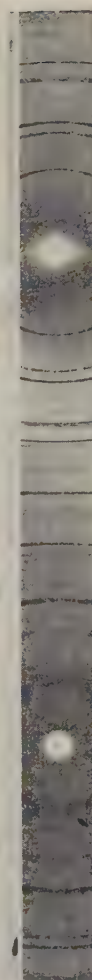
POSE 1 HEURE



POSE 17 HEURES



POSE 12 HEURES



POSE 12 HEURES



POSE 6 HEURES

CHAPITRE III

MESURES CALORIMÉTRIQUES DE CONSTANTES THERMOCHIMIQUES DES OXYDES DE TUNGSTÈNE

A. — DÉTERMINATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES MOLAIRES A PRESSION CONSTANTE DES OXYDES DE TUNGSTÈNE

La littérature (1) donne les chaleurs spécifiques molaires à pression constante de W (solide), H₂ et H₂O (vapeur) :

C_p (calories/degré - mole) :

$$\text{W} : 5,74 + 0,76 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{H}_2 : 6,52 + 0,78 \cdot 10^{-3} T + 0,12 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} T + 0,08 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Nous avons donc mesuré les chaleurs spécifiques molaires à pression constante de WO₂, WO_{2,72}, WO_{2,90} et WO₃ (solides) valeurs nécessaires pour pouvoir vérifier par le calcul les résultats expérimentaux relatifs aux équilibres entre ces différents oxydes. Les résultats concernant l'étude de la phase intermédiaire aux phases tungstène — oxyde WO₂ sont exposés au chapitre V.

APPAREILLAGE

Nous déterminons les chaleurs spécifiques entre 25°C et 400°C des oxydes de tungstène à l'aide du calorimètre mis au point par L. EYRAUD et M. RICHARD (2). Ce calorimètre se compose essentiellement d'une cellule comportant une pile constituée par des thermocouples en série. Cette cellule placée dans un four dont la température peut être, suivant les besoins de l'expérience, maintenue constante ou assujettie à croître linéairement à une vitesse convenable. Un tube en alumine frittée plonge dans la cellule et permet l'introduction de la nacelle contenant la substance à étudier. Avant son introduction dans le tube, la nacelle est maintenue à 25°C dans un thermostat. La valeur de la force électromotrice qui traverse les thermocouples est enregistrée en fonction du temps et l'aire de la courbe ainsi obtenue est proportionnelle à l'énergie calorifique mise en jeu, lorsque la nacelle passe de 25°C à la température T .

Le calorimètre étant maintenu à une température constante T , nous laissons donc tomber au fond du tube en alumine frittée la nacelle en platine contenant la substance à la température $t = 25^{\circ}\text{C}$ et nous mesurons l'aire de la courbe obtenue.

MODE OPÉRATOIRE

Pour étalonner le calorimètre nous laissons tomber dans celui-ci une masse déterminée (m) de platine. Les chaleurs spécifiques du platine étant bien connues, nous en déduisons le rapport entre l'énergie mise en jeu et l'aire de la courbe obtenue. Pour vérifier la constance de ce rapport nous effectuons des essais avec des masses différentes de platine.

Le calorimètre étant étalonné, nous renouvelons l'expérience avec une nacelle de platine de poids connu (p) contenant une quantité connue (q) d'oxyde étudié. L'énergie mesurée est alors la somme des énergies nécessaires pour faire passer (p) grammes de platine et (q) grammes d'oxyde de tungstène de la température t à la température T . Nous choisissons m , p et q de telle sorte que les aires obtenues soient identiques.

CALCULS

Les chaleurs spécifiques molaires à pression constante sont données par une expression du type : $C_p = a + bT + cT^2$
 C_p étant en calories par mole et par degré.

L'énergie absorbée pour faire passer une mole de produit de la température t à la température T est :

$$W = \int_t^T C_{pd}T$$

$$= \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_t^T$$

$$\text{Soit : } W = a(T-t) + \frac{b}{2}(T^2 - t^2) - \frac{c}{T} + \frac{c}{t}$$

Pour le platine :

$$a = 5,74$$

$$b = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,10 \cdot 10^5$$

Rappelons que :

T est la température du calorimètre

t est la température initiale de la nacelle

m est la masse de platine de l'essai étalon

p est la masse de la nacelle de platine contenant l'oxyde de tungstène

q est la masse de l'oxyde de tungstène.

Désignons par :

« Aire 1 » l'aire de la courbe obtenue pour l'essai étalon

« Aire 2 » l'aire de la courbe obtenue pour l'essai avec l'oxyde de tungstène

« W » l'énergie mise en jeu pour une mole

« M » la masse moléculaire du corps considéré.

Le rapport $\frac{\text{Energie mise en jeu}}{\text{Aire de la courbe}}$ étant constant, nous pouvons pour deux essais exécutés dans les mêmes conditions de température écrire :

$$\frac{W(Pt)}{\text{Aire 1}} \times \frac{m}{M(Pt)} = \frac{W(Pt)}{\text{Aire 2}} \times \frac{p}{M(Pt)} + \frac{W \text{ ox. de } W}{\text{Aire 2}} \times \frac{q}{M \text{ ox. de } W}$$

Or nous opérons de façon que : Aire 1 = Aire 2

$$\text{d'où } \frac{W(Pt)}{M(Pt)} (m - p) = \frac{W \text{ ox. de } W \times q}{M \text{ ox. de } W}$$

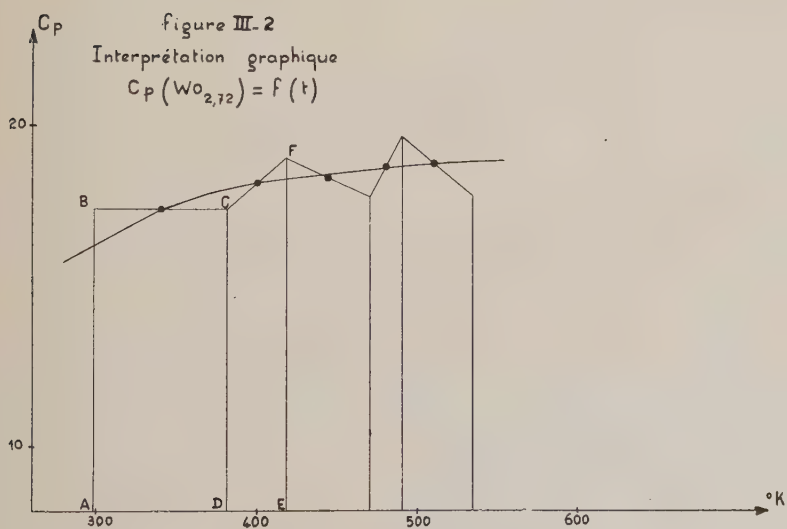
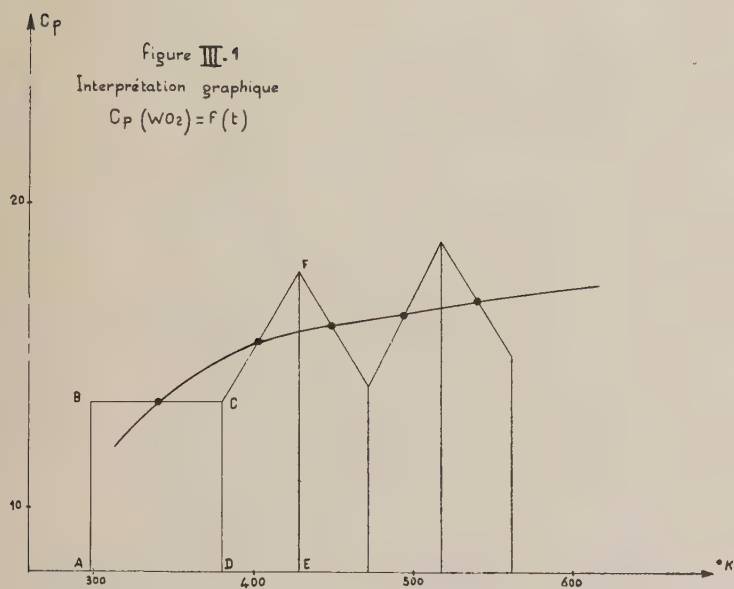
Soit :

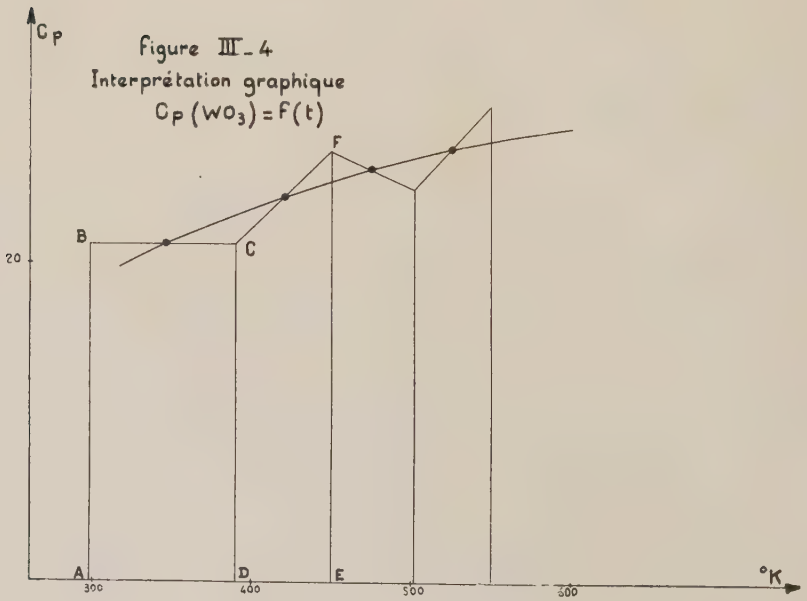
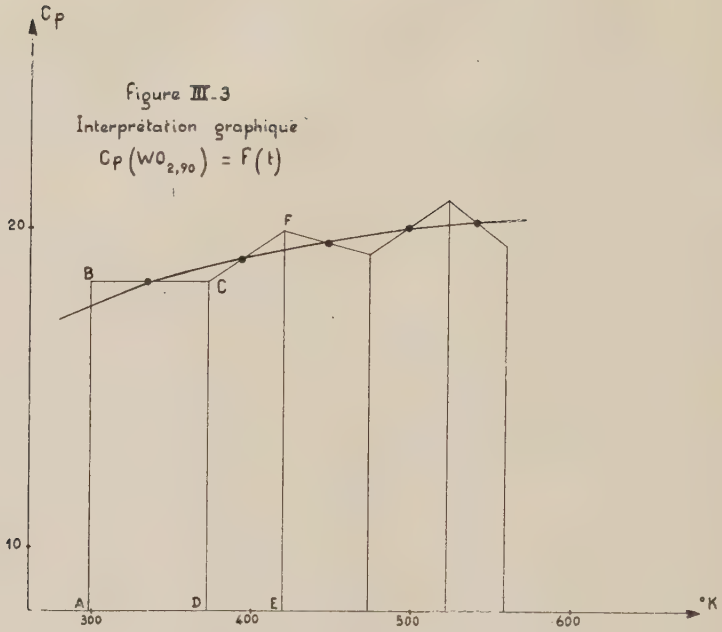
$$\int_{+}^T C_{pd}T = \left[5,74 (T-t) + \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - t^2) + \frac{10^4}{t} - \frac{10^4}{T} \right] \frac{m - p}{q} \frac{M \text{ ox. de } W}{M(Pt)}$$

Interprétation graphique (figures III-1, III-2, III-3, III-4)

Nous portons sur un graphique de coordonnées C_p et T les valeurs des énergies obtenues, qui sont représentées par des aires. Nous déterminons le C_p d'un oxyde aux environs de 400° K (T_1) puis nous augmentons la température de 50 en 50° (soient $T_2, T_3 \dots$ ces températures). Nous admettons d'une part que C_p est constant entre 298° K et T_1 et d'autre part que C_p varie linéairement dans les autres intervalles de température considérés.

$\int_{298}^{T_1} C_{pd}T$ sera représenté par le rectangle ABCD





$$A D = T_1 - 298^{\circ}$$

$$CD = AB = \frac{\int_{298}^{T_1} C_p dT}{T_1 - 298}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT ; \int_{T_2}^{T_3} C_p dT$$

etc... seront représentées par des trapèzes du type CDEF.

APPLICATIONS

I. - OXYDE WO₂ - Résultats des essais.

$$\begin{array}{ll} T = 379^{\circ}K & m = 8,3842 \text{ g} \\ & p = 5,5369 \text{ g} \\ t = 298^{\circ}K & q = 1,4783 \text{ g} \end{array} \left\{ \int_{298}^{379} C_p dT = 1085 \text{ cal/mole} \right.$$

$$\begin{array}{ll} T = 429^{\circ}K & m = 8,5202 \text{ g} \\ & p = 5,5369 \text{ g} \\ t = 298^{\circ}K & q = 1,4783 \text{ g} \end{array} \left\{ \int_{298}^{429} C_p dT = 1845 \text{ cal/mole} \right.$$

$$\begin{array}{ll} T = 471^{\circ}K & m = 8,5882 \text{ g} \\ & p = 5,5369 \text{ g} \\ t = 298^{\circ}K & q = 1,4783 \text{ g} \end{array} \left\{ \int_{298}^{471} C_p dT = 2500 \text{ cal/mole} \right.$$

$$\begin{array}{ll} T = 517^{\circ}K & m = 8,6444 \text{ g} \\ & p = 5,5369 \text{ g} \\ t = 298^{\circ}K & q = 1,4783 \text{ g} \end{array} \left\{ \int_{298}^{517} C_p dT = 3236 \text{ cal/mole} \right.$$

$$\begin{array}{ll} T = 561^{\circ}K & m = 8,6941 \text{ g} \\ & p = 5,5369 \text{ g} \\ t = 298^{\circ}K & q = 1,4783 \text{ g} \end{array} \left\{ \int_{298}^{561} C_p dT = 3962 \text{ cal/mole} \right.$$

Pour déterminer les coefficients, a, b et c d'une équation de la forme $C_p = a + bT + cT^2$ nous considérons les milieux des segments obtenus, ce qui donne :

$$16,47 = a + 540 b + \frac{c}{(540)^2}$$

$$16,1 = a + 490 b + \frac{c}{(490)^2}$$

$$15,73 = a + 450 b + \frac{c}{(450)^2}$$

$$15,25 = a + 405 b + \frac{c}{(405)^2}$$

Nous en déduisons :

$$C_p = 15,47 + 3,60 \cdot 10^{-3}T - 2,75 \cdot 10^{-5}T^2$$

II. - OXYDE $WO_{2,72}$ - Résultats des essais.

$T = 381^\circ K$	$m = 8,1804 \text{ g}$	} $\int_{298}^{381} C_p dT = 1444 \text{ cal/mole}$
	$p = 5,5368 \text{ g}$	
$t = 298^\circ K$	$q = 1,1130 \text{ g}$	
$T = 418^\circ K$	$m = 8,2026 \text{ g}$	} $\int_{298}^{418} C_p dT = 2117 \text{ cal/mole}$
	$p = 5,5368 \text{ g}$	
$t = 298^\circ K$	$q = 1,1130 \text{ g}$	
$T = 470^\circ K$	$m = 8,2338 \text{ g}$	} $\int_{298}^{470} C_p dT = 3074 \text{ cal/mole}$
	$p = 5,5368 \text{ g}$	
$t = 298^\circ K$	$q = 1,1130 \text{ g}$	
$T = 490^\circ K$	$m = 8,2427 \text{ g}$	} $\int_{298}^{490} C_p dT = 3448 \text{ cal/mole}$
	$p = 5,5368 \text{ g}$	
$t = 298^\circ K$	$q = 1,1130 \text{ g}$	
$T = 534^\circ K$	$m = 8,2427 \text{ g}$	} $\int_{298}^{534} C_p dT = 4254 \text{ cal/mole}$
	$p = 5,5368 \text{ g}$	
$t = 298^\circ K$	$q = 1,1130 \text{ g}$	

Nous déterminons les coefficients a , b et c de l'équation de la forme $C_p = a + bT + cT^{-2}$; comme précédemment nous considérons les milieux des segments obtenus, ce qui donne :

$$17,40 = a + 340 b + \frac{c}{(340)^2}$$

$$18,2 = a + 400 b + \frac{c}{(400)^2}$$

$$18,4 = a + 444 b + \frac{c}{(444)^2}$$

$$18,7 = a + 480 b + \frac{c}{(480)^2}$$

Nous trouvons :

$$C_p = 18,51 + 3,18 \cdot 10^{-3}T - 2,54 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

III. - OXYDE $WO_{2,90}$ - Résultats des essais.

$T = 371^{\circ}\text{K}$	$m = 8,2820 \text{ g}$	$\left. \begin{array}{l} p = 5,5364 \text{ g} \\ q = 1,1260 \text{ g} \end{array} \right\} \int_{298}^{371} C_p dT = 1319 \text{ cal/mole}$
$t = 298^{\circ}\text{K}$		
$T = 421^{\circ}\text{K}$	$m = 8,3279 \text{ g}$	$\left. \begin{array}{l} p = 5,5364 \text{ g} \\ q = 1,1260 \text{ g} \end{array} \right\} \int_{298}^{421} C_p dT = 2269 \text{ cal/mole}$
$t = 298^{\circ}\text{K}$		
$T = 473^{\circ}\text{K}$	$m = 8,3685 \text{ g}$	$\left. \begin{array}{l} p = 5,5364 \text{ g} \\ q = 1,1260 \text{ g} \end{array} \right\} \int_{298}^{473} C_p dT = 3288 \text{ cal/mole}$
$t = 298^{\circ}\text{K}$		
$T = 522^{\circ}\text{K}$	$m = 8,3966 \text{ g}$	$\left. \begin{array}{l} p = 5,5364 \text{ g} \\ q = 1,1260 \text{ g} \end{array} \right\} \int_{298}^{522} C_p dT = 4268 \text{ cal/mole}$
$t = 298^{\circ}\text{K}$		
$T = 558^{\circ}\text{K}$	$m = 8,3966 \text{ g}$	$\left. \begin{array}{l} p = 5,5364 \text{ g} \\ q = 1,1260 \text{ g} \end{array} \right\} \int_{298}^{558} C_p dT = 4996 \text{ cal/mole}$
$t = 298^{\circ}\text{K}$		

Calcul des coefficients a, b, c de l'équation

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Nous considérons encore les milieux des segments obtenus.
Cela nous donne :

$$18,3 = a + 336 b + 8,857 \cdot 10^{-6} c$$

$$19 = a + 386 b + 6,711 \cdot 10^{-6} c$$

$$19,6 = a + 445 b + 5,049 \cdot 10^{-6} c$$

$$20,0 = a + 498 b + 4,032 \cdot 10^{-6} c$$

Les calculs nous donnent :

$$C_p = 19,9 + 2,34 \cdot 10^{-3} T - 2,72 \cdot 10^5 T^{-2}$$

IV. - OXYDE WO_3 (α) - Résultats des essais.

$$\left. \begin{array}{l} T = 391^\circ K \\ t = 298^\circ K \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 8,7039 \text{ g} \\ p = 5,5366 \text{ g} \\ q = 1,1492 \text{ g} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \int_{298}^{391} C_p dT = 1915 \text{ cal/mole}$$

$$\left. \begin{array}{l} T = 450^\circ K \\ t = 298^\circ K \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 8,7131 \text{ g} \\ p = 5,5366 \text{ g} \\ q = 1,1492 \text{ g} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \int_{298}^{450} C_p dT = 3154 \text{ cal/mole}$$

$$\left. \begin{array}{l} T = 502^\circ K \\ t = 298^\circ K \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 8,7821 \text{ g} \\ p = 5,5366 \text{ g} \\ q = 1,1492 \text{ g} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \int_{298}^{502} C_p dT = 4345 \text{ cal/mole}$$

$$\left. \begin{array}{l} T = 550^\circ K \\ t = 298^\circ K \end{array} \right\} \begin{array}{l} m = 8,8350 \text{ g} \\ p = 5,5366 \text{ g} \\ q = 1,1492 \text{ g} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \int_{298}^{550} C_p dT = 5478 \text{ cal/mole}$$

Le calcul des coefficients a, b, c de l'équation

$$C_p = a + bT + cT^2$$

nous donne (nous avons comme précédemment, considéré les milieux des segments obtenus) :

$$20,6 = a + 344 b + 8,450 \cdot 10^{-6}c$$

$$21,6 = a + 394 b + 6,440 \cdot 10^{-6}c$$

$$22,4 = a + 440 b + 5,160 \cdot 10^{-6}c$$

$$23,1 = a + 488 b + 4,190 \cdot 10^{-6}c$$

Il vient donc :

$$C_p = 19,72 + 9,20 \cdot 10^{-3}T - 2,70 \cdot 10^5 T^{-2}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. O. KUBASCHEWSKI et EVANS. — Pergamon Press, Metallurgical Thermochemistry, 1958.
2. J.L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD. — C.R., 1961, **252**, 1740-2.
M. RICHARD, Thèse, 1963.

B. — DÉTERMINATION DES CHALEURS DE FORMATION DES OXYDES DE TUNGSTÈNE PAR CALORIMÉTRIE

L'étude des équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène permet grâce à la connaissance des valeurs de la constante d'équilibre aux diverses températures, d'atteindre les enthalpies de formation standard et les entropies standards de ces composés. Nous avons pensé déterminer les enthalpies par calorimétrie (utilisation d'un calorimètre type Berthelot) et comparer les valeurs mesurées aux valeurs calculées à partir des équilibres.

1. - Description du calorimètre (figure III-5).

— Une enceinte extérieure contient de l'eau distillée maintenue à une température homogène grâce à une agitation et un dispositif chauffant (B).

— Le vase calorimétrique (S) contient une quantité connue d'eau distillée, la variation de la température de cette eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre au $1/100^{\circ}$ de degré. Sur ce seau s'adapte un couvercle muni d'un agitateur chauffeur (b). Le vase calorimétrique est isolé de l'extérieur par le couvercle (H), convenablement calorifugé, du calorimètre.

— Un moteur (L) permet l'agitation simultanée de l'eau du seau et de celle de l'enceinte extérieure.

— La bombe calorimétrique, en acier inoxydable, est placée dans le seau calorimétrique sur un trépied nickelé qui lui sert de support. Son couvercle est solidaire d'un porte coupelle supportant la nacelle contenant l'échantillon.

Un robinet à pointeau permet l'entrée du gaz dans la bombe, un deuxième robinet permet au contraire de la vider. Un joint autoserreur solidaire du couvercle assure l'étanchéité. Les fils F_1 (masse) et F_2 (électrode isolée) permettent la mise à feu de l'échantillon.

2. - Préparation de l'essai et mesures.

L'échantillon, de poids connu, est placé dans la coupelle sur une mèche en fulmicoton. Pour préparer ce dernier nous avons imbibé du coton d'un mélange constitué d'un volume d'acide nitrique fumant et de trois volumes d'acide sulfurique concentré. Ce fulmicoton relie la substance au fil de clavecin assurant le contact des deux électrodes de la bombe.

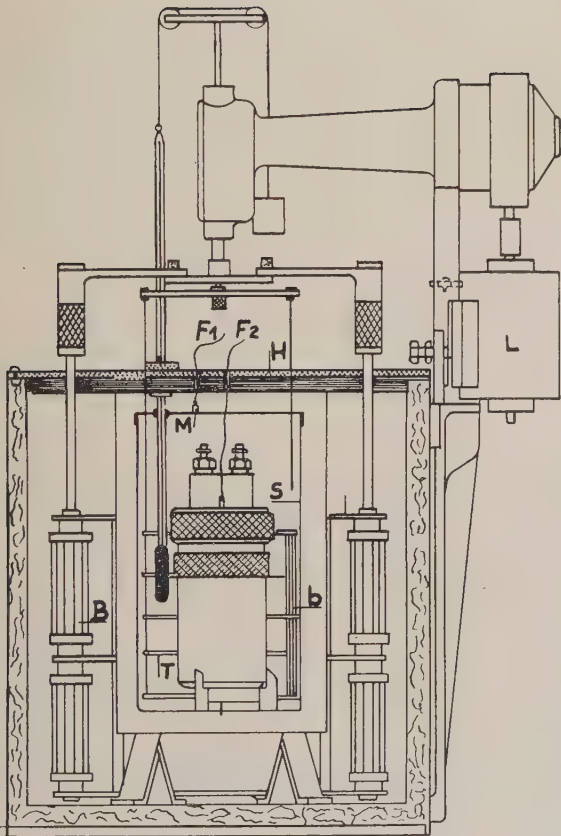
L'oxygène est introduit sous une pression connue. La bombe ainsi préparée est mise en place dans le calorimètre.

Les rhéostats de chauffage sont réglés de façon telle que la température de l'enceinte extérieure soit intermédiaire aux températures initiale et finale de l'eau du vase calorimétrique.

Dans une période préliminaire nous notons les indications du thermomètre calorimétrique de minute en minute, puis après la mise à feu les lectures se font toutes les demi-minutes. Lorsque la température s'est stabilisée la lecture se fait encore durant cinq minutes environ. Nous portons alors, sur un graphique, les valeurs de la température en fonction du temps. De cette courbe nous déduisons l'élévation de température due à la combustion.

Figure III - 5

Calorimètre



3. - Calculs.

Le pouvoir calorifique P_o de l'échantillon est donné en calories par gramme par la formule :

$$P_o = \frac{E (t_f - t_i) - (a + b)}{p}$$

E : équivalent en eau en grammes de l'ensemble formé par la bombe, le seau calorimétrique, le thermomètre et l'agitateur chauffeur du seau, l'eau du seau calorimétrique et l'eau introduite dans la bombe.

$t_f - t_i$: se déduit de la courbe de marche du calorimètre.

a : correction due à la combustion du fil d'allumage

b : correction due à la combustion du fulmicoton

p : poids de l'échantillon en grammes.

4. - Résultats.

1°) Equivalent en eau du calorimètre.

E est déterminé par combustion d'acide benzoïque pastillé de pouvoir calorifique égal à 6324 calories par gramme à 20°C. Les chaleurs parasites du fulmicoton et du fil de clavecin sont comptées respectivement à raison de 2,5 et de 1,6 calories par milligramme. Nous donnons ci-dessous les résultats de quatre essais :

ESSAI 1

— Acide benzoïque	1,09404	g	$t_f - t_i = 2,680^\circ\text{C}$
— Fulmicoton	42,8	mg	
— Fil de clavecin	6	mg	$E = 2625$ grammes

ESSAI 2

— Acide benzoïque	1,15714	g	$t_f - t_i = 2,84_1^\circ\text{C}$
— Fulmicoton	26,45	mg	
— Fil de clavecin	6	mg	$E = 2602$ grammes

ESSAI 3

— Acide benzoïque	1,04270	g	$t_f - t_i = 2,570^\circ\text{C}$
— Fulmicoton	40,15	mg	
— Fil de clavecin	6	mg	$E = 2610$ grammes

ESSAI 4

— Acide benzoïque	0,96109	g	$t_f - t_i = 2,36_2^\circ\text{C}$
— Fulmicoton	29,1	mg	
— Fil de clavecin	6	mg	$E = 2608$ grammes

2°) Combustion du tungstène.

Les essais de combustion de pastilles de tungstène se sont révélés infructueux ; il y a création d'un point chaud et attaque de la nacelle en silice, ce qui fausse le résultat. Le tungstène n'a donc pas été pastillé ; nous avons déposé la poudre directement sur la mèche de fulmicoton étalée sur la nacelle de silice qui, dans ces conditions, reste intacte.

La combustion étudiée est la suivante :



Nous déterminons à 298°K la chaleur de combustion à volume constant Q°_v d'un atome gramme de tungstène. Nous calculons la chaleur de combustion à pression constante Q°_p , reliée à Q°_v par

$$Q^\circ_v = Q^\circ_p + 2 (\sum x - \sum a) T$$

$$T = 298^{\circ}\text{K}$$

Σx = nombre de moles gazeuses produites par la combustion

Σa = nombre de moles gazeuses initiales.

$$\text{Nous aurons donc : } \Sigma x - \Sigma a = -3/2$$

Q°_p et Q°_v étant exprimées en kilocalories :

$$Q^{\circ}_p = Q^{\circ}_v + 0,9$$

ESSAI 1

— Tungstène	1,6500 g	tf — ti = 0,74 ₈
— Fulmicoton	58,67 mg	Po = 1088 calories
— Fil de clavecin	6 mg	$Q^{\circ}_v = + 200,3$ kilocalories
		$Q^{\circ}_p = + 201,2$ kilocalories

ESSAI 2

— Tungstène	2,2623 g	tf — ti = 1,00 ₁
— Fulmicoton	60,20 mg	Po = 1084 calories
— Fil de clavecin	6 mg	$Q^{\circ}_v = 199,5$ kilocalories
		$Q^{\circ}_p = 200,4$ kilocalories

ESSAI 3

— Tungstène	2,5832 g	tf — ti = 1,12 ₈
— Fulmicoton	48,20 mg	Po = 1090 calories
— Fil de clavecin	6 mg	$Q^{\circ}_v = 200,6$ kilocalories
		$Q^{\circ}_p = 201,5$ kilocalories

ESSAI 4

— Tungstène	2,6002 g	tf — ti = 1,13 ₈
— Fulmicoton	50,10 mg	Po = 1088 calories
— Fil de clavecin	6 mg	$Q^{\circ}_v = 200,3$ kilocalories
		$Q^{\circ}_p = 201,2$ kilocalories

Nous prendrons $Q^{\circ}_p (\text{WO}_3) = 201,0$ kilocalories/mole.

3°) Combustion de l'oxyde W_3O .

Nous déterminons la chaleur de combustion à pression constante à 298°K ($q^{\circ}p$) de l'oxyde W_3O .



La relation entre $q^{\circ}p$ et $q^{\circ}v$ donne pour cette réaction :

$$q^{\circ}p = q^{\circ}v + 2,4$$

De la chaleur de formation à pression constante du trioxyde à 298°K ($Q^{\circ}p = 201$ kcal par mole) et de la chaleur de combustion à pression constante à 298°K de l'oxyde ($q^{\circ}p$), nous déduisons la chaleur de formation à pression constante de W_3O à 298°K.

ESSAI 1

		$t_f - t_i = 1,17_6$	
— Oxyde W_3O	3,1516 g	$P_o = 923$ calories	
— Fulmicoton	60,20 mg	$q^{\circ}v = 524,6$ kilocalories	
— Fil de clavecin	6 mg	$q^{\circ}p = 527$ kilocalories	
		$Q^{\circ}p (W_3O) = 76$ kilocalories	

ESSAI 2

		$t_f - t_i = 1,14_2$	
— Oxyde W_3O	3,0789 g	$P_o = 922,8$ calories	
— Fulmicoton	52,5 mg	$q^{\circ}v = 524,2$ kilocalories	
— Fil de clavecin	6 mg	$q^{\circ}p = 526,6$ kilocalories	
		$Q^{\circ}p (W_3O) = 76,4$ kilocalories	

ESSAI 3

		$t_f - t_i = 1,17_4$	
— Oxyde W_3O	3,1521 g	$P_o = 923,7$ calories	
— Fulmicoton	58,2 mg	$q^{\circ}v = 524,7$ kilocalories	
— Fil de clavecin	6 mg	$q^{\circ}p = 527,1$ kilocalories	
		$Q^{\circ}p (W_3O) = 75,9$ kilocalories	

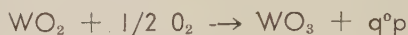
Nous prendrons $Q^{\circ}p (W_3O) = 76,1$ kilocalories.

4°) Combustion des oxydes WO_2 , $WO_{2,72}$ et $WO_{2,90}$.

La chaleur de combustion de ces oxydes étant faible nous la réalisons en présence de poudre de tungstène afin d'obtenir une différence de température ($t_f - t_i$) appréciable.

a) Combustion de l'oxyde WO_2 .

Nous déterminons la chaleur de combustion à pression constante à 298°K de l'oxyde WO_2



La relation entre $q^{\circ}\text{p}$ et $q^{\circ}\text{v}$ donne pour cette réaction :

$$q^{\circ}\text{p} = q^{\circ}\text{v} + 0,3$$

De la chaleur de formation à pression constante du trioxyde à 298°K ($Q^{\circ}\text{p} = 201$ kcal par mole) et de la chaleur de combustion à pression constante à 298°K de l'oxyde WO_2 ($q^{\circ}\text{p}$), nous déduisons la chaleur de formation à pression constante de WO_2 à 298°K .

ESSAI 1

— Poids de tungstène	1,7123		$t_f - t_i = 1,17_5$
— Poids de WO_2	3,4378	g	$P_o = 303$ calories
— Fulmicoton	59,2	mg	$q^{\circ}\text{v} = 65,51$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	$q^{\circ}\text{p} = 65,8$ kilocalories
$Q^{\circ}\text{p} (\text{WO}_2) = 135,2$ kilocalories			

ESSAI 2

— Poids de tungstène	1,6524		$t_f - t_i = 1,170$
— Poids de WO_2	3,6753	g	$P_o = 298$ calories
— Fulmicoton	65,2	mg	$q^{\circ}\text{v} = 64,36$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	$q^{\circ}\text{p} = 64,66$ kilocalories
$Q^{\circ}\text{p} (\text{WO}_2) = 136,4$ kilocalories			

ESSAI 3

— Poids de tungstène	1,6807		$t_f - t_i = 1,17_5$
— Poids de WO_2	3,5627	g	$P_o = 301,6$ calories
— Fulmicoton	62,7	mg	$q^{\circ}\text{v} = 65,14$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	$q^{\circ}\text{p} = 65,44$ kilocalories
$Q^{\circ}\text{p} (\text{WO}_2) = 135,6$ kilocalories			

Nous prendrons $Q^{\circ}\text{p} (\text{WO}_2) = 135,7$ kilocalories.

b) Combustion des oxydes $WO_{2,72}$ et $WO_{2,90}$.

Pour ces deux oxydes la quantité d'oxygène nécessaire à leur combustion est faible et la relation :

$$q^{\circ v} = q^{\circ p} + 2 (\sum x - \sum a) T$$

devient

$$q^{\circ p} = q^{\circ v}$$

a) Combustion de l'oxyde $WO_{2,72}$.



Nous calculons la chaleur de formation à pression constante à 298 °K de l'oxyde $WO_{2,72}$ à partir de la chaleur de combustion de cet oxyde à pression constante à 298 °K et de la chaleur de formation à pression constante à 298°K de WO_3 .

ESSAI 1

— Poids de tungstène	2,3045	g	$t_f - t_i = 1,04_6$
— Poids de l'oxyde $WO_{2,72}$	1,0112	g	$P_o (WO_{2,72}) = 97,5$ calories
— Fulmicoton	43,20	mg	$q^{\circ p} = 22,18$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	

$$Q^{\circ p} (WO_{2,72}) = 178,8 \text{ kilocalories}$$

ESSAI 2

— Poids de tungstène	2,2986	g	$t_f - t_i = 1,05_5$
— Poids de l'oxyde $W_{2,72}$	1,1025	g	$P_o (WO_{2,72}) = 95,8$ calories
— Fulmicoton	52,50	mg	$q^{\circ p} = 21,79$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	

$$Q^{\circ p} (WO_{2,72}) = 179,2 \text{ kilocalories}$$

ESSAI 3

— Poids de tungstène	2,2996	g	$t_f - t_i = 1,05_5$
— Poids d'oxyde $WO_{2,72}$	1,1123	g	$P_o (WO_{2,72}) = 94,9$ calories
— Fulmicoton	52,60	mg	$q^{\circ p} = 21,58$ kilocalories
— Fil de clavecin	6	mg	

$$Q^{\circ p} (WO_{2,72}) = 179,4 \text{ kilocalories}$$

Nous prendrons $Q^{\circ p} (WO_{2,72}) = 179,1$ kilocalories.

β) Combustion de l'oxyde $\text{WO}_{2,90}$.



De la chaleur de combustion de $\text{WO}_{2,90}$ à pression constante à 298°K et de la chaleur de formation à pression constante du tri-oxyde à 298°K, nous déduisons la chaleur de formation à pression constante et à 298°K de l'oxyde $\text{WO}_{2,90}$.

ESSAI 1

— Poids de tungstène	2,5043 g	$t_f - t_i = 1,12_2$
— Poids d'oxyde $\text{WO}_{2,90}$	1,0223 g	$P_o (\text{WO}_{2,90}) = 37,3$ calories
— Fulmicoton	60,20 mg	$q^o_p = 8,59$ kilocalories
— Fil de clavecin	6 mg	
$Q^o_p (\text{WO}_{2,90}) = 192,4$ kilocalories		

ESSAI 2

— Poids de tungstène	2,4873 g	$t_f - t_i = 1,11_4$
— Poids d'oxyde $\text{WO}_{2,90}$	1,1523 g	$P_o (\text{WO}_{2,90}) = 33,4$ calories
— Fulmicoton	58,50 mg	$q^o_p = 7,69$ kilocalories
— Fil de clavecin	6 mg	
$Q^o_p (\text{WO}_{2,90}) = 193,3$ kilocalories		

ESSAI 3

— Poids de tungstène	2,3526 g	$t_f - t_i = 1,05_6$
— Poids d'oxyde $\text{WO}_{2,90}$	1,01567 g	$P_o (\text{WO}_{2,90}) = 40,3$ calories
— Fulmicoton	56,60 mg	$q^o_p = 9,28$ kilocalories
— Fil de clavecin	6 mg	
$Q^o_p (\text{WO}_{2,90}) = 191,7$ kilocalories		

Nous prendrons $Q^o_p (\text{WO}_{2,90}) = 192,4$ kilocalories.

Conclusion : La précision de ces résultats est d'environ 1 %.
Nous résumons dans le tableau ci-dessous les valeurs des chaleurs
de formation des oxydes de tungstène déterminées dans ce cha-
pitre :

Oxydes	Q°_p en kilocalories
WO_3	201,0
$WO_{2,90}$	192,4
$WO_{2,72}$	179,1
WO_2	135,7
W_3O	76,1

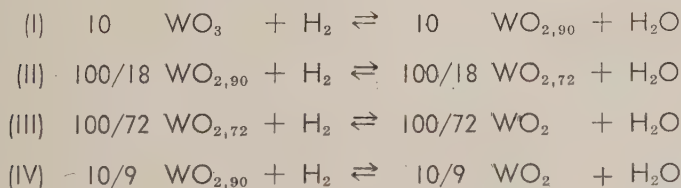
CHAPITRE IV

ÉTUDE DU SYSTÈME TUNGSTÈNE OXYGÈNE ENTRE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE WO_3 ET L'OXYDE WO_2

A. — INTRODUCTION

Nous avons déjà signalé dans notre introduction l'existence de deux phases distinctes : $\text{WO}_{2,90}$ ou $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ et $\text{WO}_{2,72}$ ou $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ entre l'anhydride tungstique WO_3 et l'oxyde WO_2 .

L'étude des équilibres de réduction de ces oxydes de tungstène par l'hydrogène nous a permis de préciser des domaines de stabilité de ces composés. Nous exposons dans ce chapitre les résultats concernant les équilibres :



Au chapitre I, nous avons décrit l'appareillage utilisé (figure I-1) et avons exposé notre méthode de mesure ainsi que le principe du calcul des constantes thermodynamiques de chaque phase, à partir de nos résultats expérimentaux.

Nous utilisons pour ce calcul :

— les chaleurs spécifiques molaires à pression constante déterminées directement au calorimètre pour WO_3 , $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$, WO_2 (chapitre III).

— les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante fournies par la littérature (1) pour l'hydrogène et la vapeur d'eau.

— les enthalpies de formation et entropies standards trouvées dans la littérature pour WO_3 , H_2 , H_2O vapeur (2).

B. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE (1)



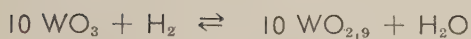
Nous sommes partis de la forme de WO_3 stable aux températures inférieures à 740°C . Nous avons déterminé expérimentalement, pour cet équilibre, les valeurs de $K_p = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ à différentes températures. Nous avons remarqué :

— que pour les températures supérieures à 600°C la détermination du K_p est peu précise car la pression de vapeur d'eau devient trop élevée.

— que pour les températures inférieures à 440°C il nous a été impossible de mettre en évidence « l'oxyde bleu » $\text{WO}_{2,90}$.

La courbe représentant les variations de $\log K_p$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite. Les résultats expérimentaux sont donnés par le tableau IV-1.

TABLEAU IV-1



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
898	1,113	751,8	98	707,2	44,6	15,8	1,198	ox.
898	1,113	752	97,8	702,1	49,9	14,0	1,146	ox.
898	1,113	751,8	97,6	697,1	54,7	12,7	1,103	lég. red.
898	1,113	752,2	97	682	70,2	9,7	0,986	red.
844	1,184	752,1	96,8	677,1	75,0	9,02	0,955	ox.
844	1,184	749,3	96,4	667,3	82,0	8,13	0,910	ox.
844	1,184	748,5	95,9	655,3	93,2	7,03	0,846	lég. ox.
844	1,184	749,2	95,6	648	101,2	6,40	0,806	red.
844	1,184	752,1	95,2	638,6	113,5	5,62	0,749	red.
844	1,184	748,6	94,8	629,2	119,4	5,27	0,721	red.
828	1,207	750,4	95,2	638,6	111,8	5,71	0,756	ox.
828	1,207	750,8	95	633,9	116,9	5,42	0,734	ox.
828	1,207	750,2	94,7	626,9	123,3	5,08	0,705	red.
828	1,207	749,8	94,2	615,4	134,4	4,57	0,659	red.
828	1,207	750,4	93,8	606,4	144,0	4,21	0,624	red.
828	1,207	750,2	93,5	599,2	151,0	3,97	0,598	red.
820	1,219	750,3	95,4	643,3	107,0	6,01	0,778	ox.
820	1,219	751,5	94,9	631,4	120,1	5,25	0,720	ox.
820	1,219	751,8	94,6	624,6	127,2	4,91	0,691	ox.
820	1,219	752,2	94,4	620,0	132,2	4,69	0,671	ox.
820	1,219	751,5	94	610,9	140,6	4,34	0,637	red.
820	1,219	752,3	93,6	601,9	150,4	4,00	0,602	red.
820	1,219	750,3	93,2	593	157,3	3,77	0,576	red.
820	1,219	752,2	93	588,6	163,6	3,59	0,555	red.

TABLEAU IV-1 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
803	1,245	748,9	93,6	601,9	147,0	4,09	0,611	ox.
803	1,245	749,2	93,2	593	156,2	3,79	0,579	ox.
803	1,245	750,2	92,9	586,4	163,8	3,58	0,553	ox.
803	1,245	749,3	92,1	569	180,3	3,15	0,498	red.
803	1,245	748,8	91,8	562,7	186,1	3,02	0,480	red.
803	1,245	750,0	91,2	550,2	199,8	2,75	0,439	red.
803	1,245	749,6	90,8	541,9	207,7	2,61	0,416	red.
803	1,245	749,3	90,2	529,7	219,6	2,41	0,382	red.
773	1,293	752,1	90,8	541,9	210,2	2,578	0,411	ox.
773	1,293	751,8	90,3	531,7	220,1	2,415	0,382	ox.
773	1,293	749,6	89,9	523,8	225,8	2,319	0,365	ox.
773	1,293	749,5	89,6	517,8	231,7	2,234	0,349	lég. ox.
773	1,293	750,2	89,4	513,9	236,3	2,174	0,337	red.
773	1,293	752,1	89,1	508,1	244,0	2,082	0,318	red.
773	1,293	749,6	88,8	502,2	247,4	2,029	0,307	red.
773	1,293	751,6	88,2	491	260,6	1,884	0,275	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T° (K)	898	844	828	820	803	773
$10^3 T^{-1}$ (°K)	1,113	1,184	1,207	1,219	1,245	1,293
Kp	12,9	6,8	5,3	4,5	3,4	2,2
Log ₁₀ Kp	1,110	0,832	0,724	0,653	0,531	0,342

— Calculs relatifs à l'équilibre (1)

Pour l'équilibre étudié les calculs thermodynamiques ont donné :

$$\Delta C_p = 2,45 - 66,80 \cdot 10^{-3}T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{d'où } \Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + 2,45 T - 33,40 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,24 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = - \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} + \frac{2,45}{T} - 33,40 \cdot 10^{-3} + 0,24 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} - 2,45 \ln T + 33,40 \cdot 10^{-3} T + 0,12 \cdot 10^5 T^{-2} + c$$

d'autre part

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = - R \ln K_p + 2,45 \ln T - 33,40 \cdot 10^{-3} T - 0,12 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ nous permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = 41,1 \text{ kcal.} \quad C = - 64,33$$

Pour l'équilibre étudié nous en déduisons :

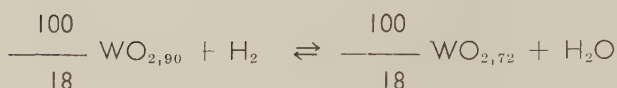
$$\Delta H_{298}^\circ = 39,0 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^\circ = 20,8 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^\circ = 61,1 \text{ u.e.s.}$$

Nous pouvons en tirer l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $\text{WO}_{2,90}$:

$$\Delta H_{298}^\circ = - 191 \text{ kcal.} \quad S_{298}^\circ = 24 \text{ u.e.s.}$$

alors que la mesure directe conduisait à $\Delta_{298}^\circ = - 192,4 \text{ kcal.}$

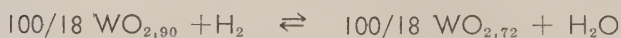
C. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE (II)



Comme produit de départ nous avons utilisé l'un ou l'autre des deux oxydes $\text{WO}_{2,90}$ ou $\text{WO}_{2,72}$. Nous avons déterminé expérimentalement pour cet équilibre, la valeur de $K_p = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ pour différentes températures. Les résultats expérimentaux sont donnés par le tableau IV-2. Nous remarquons que pour les températures supérieures à 550°C nous obtenons la phase $\text{WO}_{2,72}$ mais que pour les températures inférieures à 550°C nous aboutissons directement à la phase WO_2 .

L'équilibre (II) a été étudié entre 500°C et 700°C . Dans ce domaine relativement étroit de températures, la courbe représentant les variations de $\log K_p$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite.

TABLEAU IV-2



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}$	Log ₁₀ K _p	Réaction
934	1,070	750,3	91,2	550,2	200,1	2,749	0,439	ox.
934	1,070	750,7	90,9	543,9	206,8	2,630	0,419	ox.
934	1,070	750,3	90,8	541,9	208,4	2,600	0,415	lég. red.
934	1,070	750,2	90,2	529,7	220,5	2,402	0,380	red.
934	1,070	747,8	89,9	523,7	224,1	2,336	0,368	red.
934	1,070	750,3	89,5	515,8	234,5	2,199	0,342	red.

TABLEAU IV-2 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
909	1,100	748,2	89,8	521,8	226,4	2,304	0,362	ox.
909	1,100	748,5	89,2	510,0	238,5	2,138	0,330	lég. ox.
909	1,100	748,4	88,9	504,1	244,3	2,063	0,314	red.
909	1,100	748,2	88,4	494,7	253,5	1,951	0,290	red.
909	1,100	748,5	88,1	489,1	259,4	1,885	0,274	red.
909	1,100	748,8	87,8	483,4	265,4	1,821	0,260	red.
878	1,139	748,5	88,2	491	257,5	1,906	0,280	ox.
878	1,139	749,2	87,5	477,9	271,3	1,761	0,245	ox.
878	1,139	748,6	87,2	472,4	276,2	1,710	0,233	ox.
878	1,139	749,2	86,9	466,9	282,3	1,653	0,218	lég. red.
878	1,139	748,8	86,4	458,0	290,8	1,574	0,195	red.
878	1,139	749,2	85,8	447,5	301,7	1,483	0,170	red.
878	1,139	748,5	85,5	442,6	305,9	1,446	0,158	red.
866	1,155	748,7	87,8	483,4	265,3	1,822	0,260	ox.
866	1,155	748,9	87,2	472,4	276,5	1,708	0,232	ox.
866	1,155	749,4	86,6	461,6	287,8	1,604	0,205	ox.
866	1,155	750,3	86,3	456,2	294,1	1,551	0,190	lég. ox.
866	1,155	749,5	86,0	450,9	298,6	1,510	0,178	red.
866	1,155	748,7	85,7	445,7	303,0	1,471	0,167	red.
866	1,155	750,4	85,2	437	313,4	1,394	0,144	red.
844	1,185	749,4	84,8	430,2	319,2	1,347	0,129	ox.
844	1,185	750,2	84,2	420,2	330,0	1,273	0,104	ox.
844	1,185	749,5	84	416,8	332,7	1,252	0,097	lég. ox.
844	1,185	750,2	83,8	413,6	336,6	1,228	0,089	red.
844	1,185	750	82,5	392,8	357,2	1,099	0,041	red.
844	1,185	749,6	81,6	378,8	370,8	1,021	0,009	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T° (K)	934	909	878	866	844
10 ³ T ⁻¹ (°K)	1,070	1,100	1,139	1,155	1,185
K _p	2,615	2,150	1,740	1,530	1,240
Log ₁₀ K _p	0,417	0,332	0,240	0,184	0,093

— Calculs relatifs à l'équilibre (II).

Les calculs thermodynamiques donnent :

$$\Delta C_p = -7,07 + 6,44 \cdot 10^{-3}T + 0,96 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 - 7,07 T + 3,22 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,96 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{7,07}{T} + 3,22 \cdot 10^{-3} - 0,96 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 7,07 \ln T - 3,22 \cdot 10^{-3} T - 0,48 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 7,07 \ln T + 3,22 \cdot 10^{-3}T + 0,048 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ nous permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = 16,5 \text{ kcal.} \quad C = -64,81$$

Pour l'équilibre étudié nous en déduisons :

$$\Delta H_{298}^\circ = 14,11 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^\circ = 8,74 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^\circ = 18,02 \text{ u.e.s.}$$

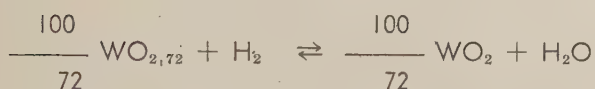
Nous obtenons l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $\text{WO}_{2,72}$, en utilisant les résultats obtenus précédemment pour $\text{WO}_{2,90}$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -178 \text{ kcal.} \quad S_{298}^{\circ} = 24,7 \text{ u.e.s.}$$

alors que directement on obtenait

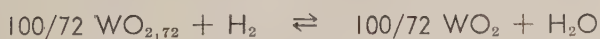
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -179,1 \text{ kcal.}$$

D. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE (III)



Comme produit de départ nous avons utilisé l'une ou l'autre des deux phases : WO_2 ou $\text{WO}_{2,72}$. Cet équilibre a été étudié entre 550 °C et 750 °C. Nous avons déterminé expérimentalement, pour cet équilibre, la valeur de $K_p = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ pour différentes températures ; les résultats expérimentaux sont donnés par le tableau (IV-3). Dans le domaine de température considéré la courbe représentant les variations de $\log K_p$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite.

TABLEAU IV-3



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H_2O) (mm Hg)	P (H_2) (mm Hg)	$\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}$	Log ₁₀ K _p	Réaction
1048	0,954	748,8	89,8	521	227,8	2,287	0,359	ox.
1048	0,954	753,1	87,1	470,3	282,8	1,663	0,220	ox.
1048	0,954	754,0	85,5	442,2	311,8	1,418	0,151	ox.
1048	0,954	752,4	85,0	433,6	318,8	1,360	0,133	ox.
1048	0,954	751,5	84,8	430,2	321,3	1,338	0,126	lég. ox.
1048	0,954	748,8	84,4	423,6	325,2	1,303	0,115	red.
1048	0,954	752,4	83,6	410,2	342,2	1,198	0,078	red.
1048	0,954	747,2	81,8	381,8	365,4	1,044	0,018	red.

TABLEAU IV-3 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
1012	0,988	749,5	88,4	494,7	254,8	1,941	0,288	ox.
1012	0,988	742	86,1	453,4	288,6	1,571	0,196	ox.
1012	0,988	748,3	85,2	437	311,3	1,404	0,147	ox.
1012	0,988	746	84,1	418,4	327,6	1,277	0,106	lég. ox.
1012	0,988	747,5	83,8	413,6	333,9	1,238	0,098	red.
1012	0,988	745	82,7	395,9	349,1	1,134	0,054	red.
1012	0,988	746	81,6	378,8	367,2	1,031	0,013	red.
1012	0,988	750	80,8	366,8	383,2	0,957	— 0,020	red.
932	1,072	750	86,2	454,4	295,6	1,537	0,186	ox.
932	1,072	750,2	85,5	442,2	308,0	1,435	0,160	ox.
932	1,072	749,2	84,4	423,6	325,6	1,301	0,114	ox.
932	1,072	750	84,2	420,2	329,8	1,274	0,105	ox.
932	1,072	750,4	83,6	410,2	340,2	1,205	0,081	lég. red.
932	1,072	750,2	82,7	395,9	354,3	1,117	0,045	red.
932	1,072	750	81,6	378,8	371,2	1,020	0,008	red.
932	1,072	749,2	80,2	358	391,2	0,915	— 0,039	red.
866	1,155	750	84,5	425,2	324,8	1,309	0,117	ox.
866	1,155	749,6	84,0	416,8	332,8	1,252	0,097	ox.
866	1,155	750,2	83,2	403,8	346,4	1,165	0,066	ox.
866	1,155	749,4	82,7	395,9	353,5	1,119	0,048	ox.
866	1,155	750	82,1	386,4	363,6	1,062	0,026	lég. red.
866	1,155	750,1	81,7	380,3	369,8	1,028	0,012	red.
866	1,155	749,5	77,4	319,2	430,3	0,742	— 0,129	red.
866	1,155	750	76,4	306,4	443,6	0,690	— 0,162	red.
830	1,205	751,8	82,5	392,8	359,0	1,094	0,039	ox.
830	1,205	751,2	82	384,9	366,3	1,050	0,021	lég. ox.
830	1,205	752	81,4	375,6	376,4	0,998	— 0,001	red.
830	1,205	751,2	80,5	362,4	388,8	0,932	— 0,031	red.
830	1,205	751,8	78,5	334,2	417,6	0,800	— 0,097	red.
830	1,205	752	76,6	308,9	443,1	0,697	— 0,157	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T° (K)	1048	1012	932	866	830
10 ³ T ⁻¹ (°K)	0,954	0,988	1,072	1,155	1,205
Kp	1,345	1,250	1,240	1,090	1,025
Log ₁₀ Kp	0,128	0,096	0,093	0,037	0,010

— Calculs relatifs à l'équilibre (III).

Les calculs thermodynamiques donnent :

$$\Delta C_p = - 3,57 + 2,37 \cdot 10^{-3} T - 0,34 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_0 - 3,57 T + 1,18 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,34 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{3,57}{T} + 1,18 \cdot 10^{-3} + 0,34 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 3,57 \ln T - 1,18 \cdot 10^{-3} T + 0,17 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = - R \ln K_p - 3,57 \ln T + 1,18 \cdot 10^{-3} T - 0,17 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ nous permet de déterminer ΔH_0 et C.

$$\Delta H_0 = 4,12 \text{ kcal.} \quad C = - 28,05$$

Pour l'équilibre étudié nous en déduisons :

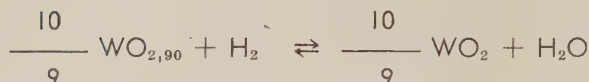
$$\Delta H_{298}^o = 3,27 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^o = 1,77 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^o = 5,03 \text{ u.e.s.}$$

Nous obtenons l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de WO₂ en utilisant les résultats obtenus précédemment pour WO_{2,72}

$$\Delta H_{298}^o = - 134 \text{ kcal.} \quad S_{298}^o = 18 \text{ u.e.s.}$$

alors que la mesure directe donne $\Delta H_{298}^o = - 135,7 \text{ kcal.}$

E. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE (IV)

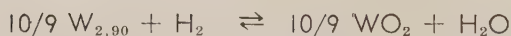


Comme produit de départ nous avons utilisé l'une ou l'autre des deux phases WO_2 ou $\text{WO}_{2,90}$. Cet équilibre a été étudié à différentes températures comprises entre 440 et 550 °C. Aux températures supérieures à 550 °C, l'oxydation de la phase WO_2 en la phase $\text{WO}_{2,90}$ passe intermédiairement par l'oxyde $\text{WO}_{2,72}$ ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

Aux températures inférieures à 440 °C, il nous a été impossible d'oxyder WO_2 en l'oxyde $\text{WO}_{2,90}$.

Nous avons déterminé expérimentalement, pour l'équilibre (IV), la valeur de $K_p = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ pour différentes températures; les résultats expérimentaux sont donnés par le tableau (IV-4). Dans le domaine de température considéré (440 à 550 °C) la courbe représentant les variations de $\log K_p$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite.

TABLEAU IV-4



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H_2O) (mm Hg)	P (H_2) (mm Hg)	$\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}$	$\log_{10} K_p$	Réaction
798	1,253	758	82,2	388	370	1,048	0,020	ox.
798	1,253	758,9	81,1	371,2	387,7	0,957	—0,019	ox.
798	1,253	758,7	80,6	363,8	394,9	0,921	—0,036	lég. ox.
798	1,253	758,2	80,1	356,6	401,6	0,888	—0,052	red.
798	1,253	758,8	77,8	324,6	434,2	0,747	—0,127	red.
798	1,253	758	76,1	302,6	455,4	0,664	—0,178	red.

TABLEAU IV-4 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
781	1,280	758	79,9	353,7	404,3	0,874	— 0,059	ox.
781	1,280	758,4	79,5	348	410,4	0,848	— 0,072	ox.
781	1,280	759,6	78,7	336,9	422,7	0,797	— 0,098	lég. red.
781	1,280	758,1	78	327,3	430,8	0,759	— 0,119	red.
781	1,280	758,4	77,5	320,6	437,8	0,732	— 0,135	red.
781	1,280	758	77,1	315,3	442,7	0,712	— 0,148	red.
760	1,315	758,2	79,1	342,4	415,8	0,823	— 0,084	ox.
760	1,315	758,4	78,6	335,6	422,8	0,793	— 0,101	ox.
760	1,315	759,2	77,7	323,3	435,9	0,741	— 0,130	lég. red.
760	1,315	759,6	77,3	317,9	441,7	0,719	— 0,143	red.
760	1,315	758,2	76,8	311,4	446,8	0,696	— 0,157	red.
760	1,315	758,2	76,4	306,4	451,8	0,678	— 0,169	red.
752	1,330	764,4	78,7	336,9	427,5	0,788	— 0,103	ox.
752	1,330	763,2	77,8	324,6	438,6	0,740	— 0,130	ox.
752	1,330	763,4	76,7	310,1	453,3	0,684	— 0,164	lég. ox.
752	1,330	763,4	76,4	306,4	457,0	0,670	— 0,173	red.
752	1,330	763,2	76	301,4	461,8	0,652	— 0,185	red.
752	1,330	763,4	75,7	297,6	465,8	0,639	— 0,194	red.
752	1,330	763,4	75,1	290,3	473,1	0,613	— 0,212	red.
739	1,352	763,8	78,5	334,2	429,6	0,778	— 0,109	ox.
739	1,352	763,5	77,8	324,6	438,9	0,739	— 0,131	ox.
739	1,352	763,4	77,2	316,6	446,8	0,708	— 0,149	lég. ox.
739	1,352	763,2	77	314,1	449,1	0,699	— 0,155	lég. ox.
739	1,352	763,2	76,2	303,8	459,4	0,661	— 0,179	lég. red.
739	1,352	763,4	75,5	295,2	468,2	0,630	— 0,200	red.
739	1,352	763,8	75,1	280,3	473,5	0,613	— 0,213	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T° (K)	798	781	760	752	739
$10^3 T^{-1} (°K)$	1,253	1,280	1,315	1,330	1,352
K _p	0,900	0,820	0,760	0,680	0,670
Log ₁₀ K _p	—0,046	—0,087	—0,119	—0,167	—0,173

— Calculs relatifs à l'équilibre (IV).

Les calculs thermodynamiques donnent :

$$\Delta C_p = -4,28 + 3,18 \cdot 10^{-3} T - 0,07 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 - 4,28 T + 1,59 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,07 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{4,28}{T} + 1,59 \cdot 10^{-3} + 0,07 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 4,28 \ln T - 1,59 \cdot 10^{-3} T + 0,035 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = - R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = - R \ln K_p - 4,28 \ln T + 1,59 \cdot 10^{-3} T - 0,035 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ nous permet de déterminer ΔH_0 et C

$$\Delta H_0 = 7,92 \text{ kcal.} \quad C = -37,05$$

Pour l'équilibre étudié nous en déduisons :

$$\Delta H_{298}^0 = 6,81 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^0 = 4,01 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^0 = 9,4 \text{ u.e.s.}$$

Nous obtenons l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de WO_2 en utilisant les résultats obtenus précédemment pour $\text{WO}_{2,90}$.

$$\Delta H^\circ_{298} = -133 \text{ kcal.} \quad S^\circ_{298} = 20 \text{ u.e.s.}$$

alors que la mesure directe donne

$$\Delta H^\circ_{298} = -135,7 \text{ kcal.}$$

F. — ÉTUDE DU SYSTÈME W - O

AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 440 °C.

DÉTERMINATION DE DEUX « POINTS TRIPLES ».

CONCLUSION.

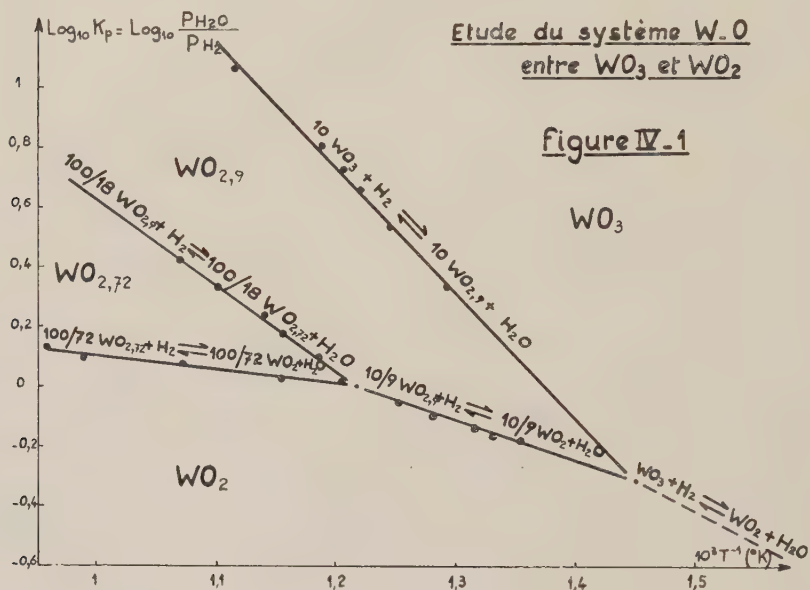
L'étude des équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène, exposée ci-dessus, nous a permis de préciser les domaines de stabilité de ces composés. Pour chacun des équilibres considérés, les variations de $\log P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ en fonction de $1/T$ sont linéaires. Sur la figure (IV-1) ces droites fixent les limites des domaines d'existence de WO_3 , $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$ et WO_2 en fonction de la température et du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$.

En opérant à des températures supérieures à 550 °C la réduction de WO_3 en WO_2 passe par les deux phases $\text{WO}_{2,90}$ et $\text{WO}_{2,72}$. Entre 440 et 550 °C nous n'avons mis en évidence qu'une seule phase entre l'anhydride tungstique et le dioxyde, soit : $\text{WO}_{2,90}$.

Les droites représentatives des équilibres (I) et (IV) « convergent » en un point qui correspond à une température approximative de 440 °C. Pour les températures inférieures à 440 °C la réduction par l'hydrogène de WO_3 conduit théoriquement directement à WO_2 . Notons que, pour ces températures, la réduction de WO_3 par l'hydrogène est trop lente pour permettre une vérification expérimentale. C'est pourquoi nous avons représenté en pointillés la droite correspondant à l'équilibre :



L'équation de cette droite a été calculée à partir des constantes thermodynamiques de WO_3 et WO_2 déterminées au chapitre III pour les chaleurs spécifiques molaires à pression constante, et à ce chapitre pour les enthalpies de formation standard et entropie standard.



Pour l'équilibre (V) nous déduisons :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 10 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^{\circ} = 5,98 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^{\circ} = 13,5 \text{ u.e.s.}$$

$$\Delta C_p = -3,60 - 3,82 \cdot 10^{-3}T - 0,09 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_0 - 3,60 T - 1,91 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,09 \cdot 10^{-5}T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^{\circ}}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{3,60}{T} - 1,91 \cdot 10^{-3} + 0,09 \cdot 10^{-5}T^{-3} \right) dt$$

$$\frac{\Delta G_T^{\circ}}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 3,60 \ln T + 1,91 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-2} + C = -R \ln K_p$$

Nous en déduisons :

$$\Delta H_0 = 11,2 \text{ kcal.} \quad C = -38,60$$

L'expression reliant $\ln K_p$ à la température T est alors :

$$-R \ln K_p = \frac{11200}{T} + 3,60 \ln T + 1,91 \cdot 10^{-3}T + 0,04 \cdot 10^{-5}T^2 - 38,6$$

Nous pouvons alors pour différentes valeurs de T calculer la valeur correspondante de $\log_{10} K_p$. La courbe obtenue a l'allure d'une droite.

Nous avons calculé les températures exactes de ces deux « points triples ». Pour un tel point nous avons écrit que pour cha-

cun des trois équilibres l'expression de $\frac{\Delta G^\circ}{T}$ prend la même valeur.

Nous avons trouvé 443 °C pour le point correspondant à l'équilibre entre $WO_{3,1}$, $WO_{2,90}$ et WO_2 et 545 °C pour le point correspondant à l'équilibre entre $WO_{2,90}$, $WO_{2,72}$ et WO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

1. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Washington, Circular n° 500, 1961.
2. O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS. — Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1958.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE DE L'OXYDE DE TUNGSTÈNE WO_2

L'étude des équilibres de réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène nous a conduit à nous intéresser au système W-O entre les phases WO_2 et tungstène métallique.

De nombreux auteurs signalent dans la littérature l'existence de deux formes de tungstène. HARTMAN, EBERT et BRETSCHNEIDER (1) ont mis en évidence par voie électrochimique, ce qu'ils ont appelé le β -tungstène et qu'ils ont considéré comme un métal ayant adsorbé une faible quantité d'oxygène ($WO_{<0,01}$).

M.G. (CHARLTON (2, 3, 4), A.J. HEGEDÜS, T. MILLNER, J. NEUGEBAUER et K. SASVARI (5, 6, 7) auraient également obtenu cette forme mélangée à la forme α (tungstène métallique ordinaire) en réduisant le trioxyde WO_3 par l'hydrogène ; l'étude structurale par diffraction X donne des raies différentes de celles du tungstène ordinaire.

HÄGG et SCHÖNBERG (8) par chauffage dans des conditions bien déterminées d'un mélange de WO_2 et W ont obtenu une phase correspondant à la formule W_3O . L'étude par diffraction X leur a montré qu'il s'agit d'une phase bien définie et qu'aux températures supérieures à $700^\circ C$ il se produit une dismutation en W et WO_2 . Récemment, L.C. DUFOUR et P. BARRET (9), lors de l'étude thermogravimétrique de la réduction de WO_3 par l'hydrogène sec, sous une pression de 35 mm, ont obtenu un palier correspondant à la composition $WO_{0,24}$. On peut toutefois remarquer que ces auteurs travaillaient loin des conditions d'équilibre.

Nous avons appliqué notre méthode, à l'étude du système W-O entre WO_2 et W. En opérant à des températures supérieures à $870^\circ C$ nous passons directement de l'oxyde WO_2 au tungstène par réduction par l'hydrogène.

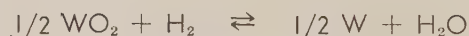
Par contre aux températures inférieures à $870^\circ C$ l'oxydation du tungstène par la vapeur d'eau ou la réduction de WO_2 par l'hydrogène ont conduit à la formation d'une phase de composition W_3O .

A. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE



Comme produit de départ nous utilisons ou bien le tungstène ou bien l'oxyde WO_2 . Nous opérons à des températures supérieures à $870^\circ C$. Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs de la constante K_p de cet équilibre pour différentes températures. Nos résultats figurent dans le tableau (V-1).

TABLEAU V-1



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H_2O) (mm Hg)	P (H_2) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
1258	0,795	742,6	82,4	391,2	351,4	1,113	0,046	ox.
1258	0,795	742,8	81,9	383,3	359,5	1,066	0,027	ox.
1258	0,795	743,6	81,6	378,8	364,8	1,038	0,016	ox.
1258	0,795	743,7	81,4	375,6	368,1	1,020	0,008	lég. red.
1258	0,795	743,4	81,2	372,6	370,8	1,004	0,001	red.
1258	0,795	743,6	80,6	363,8	379,8	0,957	-0,019	red.
1258	0,795	743,6	80,4	361,0	382,6	0,943	-0,025	red.
1258	0,795	743,8	79,6	349,4	394,4	0,886	-0,052	red.

TABLEAU V-I (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
1219	0,820	750,5	81,3	374,1	376,4	0,995	— 0,002	ox.
1219	0,820	751,2	81,2	372,6	378,6	0,984	— 0,006	ox.
1219	0,820	751,2	81,1	371,2	380,0	0,977	— 0,010	lég. ox.
1219	0,820	743,6	80,6	363,8	379,8	0,958	— 0,018	red.
1219	0,820	750,8	80,6	363,8	387	0,940	— 0,026	red.
1219	0,820	751,1	80,2	358	393,1	0,913	— 0,039	red.
1219	0,820	751,2	79,8	352,2	399	0,880	— 0,055	red.
1219	0,820	751,2	79,1	342,4	408,8	0,840	— 0,075	red.
1176	0,850	750,8	81,2	372,6	378,2	0,985	— 0,006	ox.
1176	0,850	751	80,8	366,8	384,2	0,954	— 0,020	ox.
1176	0,850	750,5	80,2	358	392,5	0,912	— 0,040	ox.
1176	0,850	751,2	80	355,1	396,1	0,896	— 0,047	lég. ox.
1176	0,850	751,2	79,9	353,6	397,6	0,889	— 0,051	lég. red.
1176	0,850	750,8	79,5	348	402,8	0,863	— 0,063	red.
1176	0,850	751	79,1	342,2	408,8	0,837	— 0,077	red.
1176	0,850	750,8	78,6	335,6	415,2	0,808	— 0,092	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T° (K)	1176	1219	1258
$10^3 T^{-1}$ (°K)	0,850	0,820	0,795
Kp	0,890	0,977	1,030
Log ₁₀ Kp	— 0,050	— 0,010	0,012

La courbe représentant les variations de $\log K_p = \log \frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite.

Pour les calculs thermodynamiques relatifs à cet équilibre, nous avons pris les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante de W, H₂ et H₂O dans Metallurgical Thermochemistry de O. KUBASCHESKI et EVANS (10), les valeurs de S°₂₉₈ pour H₂O, H₂ et W dans les tables du National Bureau of Standards (11).

Ces calculs nous donnent :

$$\Delta C_p = -4,21 + 0,36 \cdot 10^{-3}T + 1,33 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 - 4,21 T + 0,18 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,33 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{4,21}{T} + 0,18 \cdot 10^{-3} - 1,33 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 4,21 \ln T - 0,18 \cdot 10^{-3}T - 0,66 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 4,21 \ln T + 0,18 \cdot 10^{-3}T + 0,66 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = 10,7 \text{ kcal.} \quad C = -38,48$$

Pour l'équilibre étudié nous déduisons alors :

$$\Delta H_{298}^\circ = 9,03 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^\circ = 6,19 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^\circ = 9,5 \text{ u.e.s.}$$

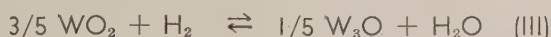
D'où l'entropie et l'enthalpie de formation normales de WO₂ :

$$\Delta H_{298}^\circ = -133,6 \text{ kcal.} \quad S_{298}^\circ = 18 \text{ u.e.s.}$$

B. — ÉTUDE DU SYSTÈME W-O ENTRE WO₂ ET W AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 870° C

En opérant à des températures inférieures à 870 °C, l'oxydation du tungstène par la vapeur d'eau a conduit à la formation d'une phase de composition W₃O (composition déterminée par pesée du tungstène, produit de départ, et de l'oxyde, produit final). En opérant dans les mêmes conditions de température, mais en fixant des pressions partielles de vapeur d'eau supérieures aux précédentes, nous avons oxydé la phase W₃O en WO₂.

Nous avons ainsi étudié deux équilibres :



Pour chacun d'eux nous avons déterminé expérimentalement le K_p à différentes températures. Les résultats sont donnés respectivement aux tableaux (V-2) et (V-3). Comme produits de départ nous avons utilisé pour l'étude de l'équilibre II, le tungstène et pour l'équilibre III l'oxyde WO₂.

TABLEAU V-2



T (°K)	10 ³ T ⁻¹ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)}$	Log ₁₀ K _p	Réaction
1028	0,972	744,8	72,8	263,4	481,4	0,547	—0,262	ox.
1028	0,972	743,5	70,3	236,7	506,8	0,470	—0,327	ox.
1028	0,972	744,2	66,4	199,5	544,7	0,367	—0,435	ox.
1028	0,972	746,6	66,2	197,8	548,8	0,361	—0,442	ox.
1028	0,972	747,3	65,9	195,2	552,1	0,354	—0,450	red.
1028	0,972	749,6	65	187,5	562,1	0,334	—0,476	red.
1028	0,972	747,8	63,8	177,7	570,1	0,312	—0,505	red.
1028	0,972	747,8	62,2	165,2	582,6	0,284	—0,546	red.

TABLEAU V-2 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
952	1,050	756	58,7	140,7	615,5	0,228	— 0,642	ox.
952	1,050	757,5	58,4	138,5	619	0,224	— 0,649	ox.
952	1,050	760	58,4	138	622	0,222	— 0,653	ox.
952	1,050	756	57,9	135,3	620,7	0,216	— 0,665	red.
952	1,050	755,5	57,6	133,5	622	0,214	— 0,669	red.
952	1,050	755,5	56,4	126,2	629,3	0,200	— 0,698	red.
952	1,050	755,5	55,2	119,1	636,4	0,187	— 0,728	red.
952	1,050	756	48,4	85,4	670,5	0,126	— 0,899	red.
919	1,088	747,8	53,8	111,4	636,4	0,175	— 0,756	ox.
919	1,088	747,8	53,5	109,8	638,0	0,172	— 0,764	ox.
919	1,088	748	53,4	109,3	638,7	0,171	— 0,766	lég. ox.
919	1,088	753	53,3	108,7	644,3	0,168	— 0,774	red.
919	1,088	752	52,7	105,6	646,4	0,163	— 0,787	red.
919	1,088	748,2	52,4	104,1	644,1	0,161	— 0,793	red.
919	1,088	747,8	52,0	103,1	644,7	0,159	— 0,798	red.
919	1,088	752	51,6	100,1	651,9	0,153	— 0,815	red.
906	1,103	757	58,7	140,5	616,5	0,228	— 0,643	ox.
906	1,103	748	52	102,1	645,9	0,158	— 0,802	ox.
906	1,103	755,5	51	97,2	658,3	0,148	— 0,829	ox.
906	1,103	736	50,4	94,4	641,6	0,147	— 0,833	lég. ox.
906	1,103	741	50,2	93,5	647,5	0,144	— 0,842	lég. red.
906	1,103	737	48,5	85,8	651,2	0,131	— 0,883	red.
906	1,103	747,8	47,8	82,8	665,0	0,124	— 0,907	red.
906	1,103	741	47,2	80,4	660,6	0,121	— 0,918	red.
873	1,145	755,5	45,6	74,1	681,4	0,108	— 0,996	ox.
873	1,145	759,5	44,6	70,4	689,1	0,102	— 0,991	ox.
873	1,145	757	43,9	67,9	689,1	0,098 ₅	— 1,009	ox.
873	1,145	755	43,7	67,2	687,8	0,097 ₇	— 1,010	lég. ox.
873	1,145	760	43,1	65,1	694,9	0,094	— 1,026	red.
873	1,145	759,5	42,6	63,4	696,1	0,091	— 1,040	red.
873	1,145	757,2	42,2	61,1	695,1	0,089	— 1,050	red.
873	1,145	757,4	41,6	60,2	697,2	0,086	— 1,065	red.

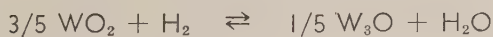
TABLEAU V-2 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
854	1,170	748	44,3	69,3	678,7	0,102	— 0,991	ox.
854	1,170	748	41,7	60,5	687,5	0,088	— 1,055	ox.
854	1,170	737	39,9	55	682	0,080	— 1,096	ox.
854	1,170	741	39	52,4	688,6	0,076	— 1,119	ox.
854	1,170	747,8	38,8	51,8	696	0,074	— 1,130	ox.
854	1,170	747,8	38,5	51	696,8	0,073	— 1,136	lég. red.
854	1,170	748	38,1	50	698	0,071	— 1,148	red.
854	1,170	752	37,6	48,6	703,4	0,069	— 1,161	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T (°K)	854	873	906	919	952	1028
$10^3 T^{-1}$ (°K)	1,170	1,145	1,103	1,088	1,050	0,972
Kp	0,074	0,097	0,145	0,170	0,219	0,358
Log ₁₀ Kp	— 1,133	— 1,01	— 0,839	— 0,769	— 0,659	— 0,446

TABLEAU V-3



T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
1050	0,952	748,6	78	327,3	421,3	0,777	— 0,109	ox.
1050	0,952	749,4	77,5	320,6	428,8	0,758	— 0,120	ox.
1050	0,952	750,5	76	301,4	449,1	0,670	— 0,173	ox.
1050	0,952	749,7	75,6	296,4	453,3	0,654	— 0,184	lég. red.
1050	0,952	744,5	75,1	290,3	454,2	0,639	— 0,194	red.
1050	0,952	749,2	75	289,1	460,1	0,630	— 0,200	red.
1050	0,952	750,4	74,4	281,8	468,6	0,602	— 0,220	red.
1050	0,952	751,3	74	277,2	474,1	0,585	— 0,232	red.

TABLEAU V-3 (suite)

T (°K)	$10^3 T^{-1}$ (°K)	P (mm Hg)	θ Sat.	P (H ₂ O) (mm Hg)	P (H ₂) (mm Hg)	$\frac{P(H_2O)}{P(H_2)}$	Log ₁₀ Kp	Réaction
1021	0,979	749,3	75,4	294	455,3	0,647	— 0,189	ox.
1021	0,979	749,2	75,1	290,3	458,9	0,634	— 0,197	ox.
1021	0,979	751,9	74,8	286,6	465,3	0,616	— 0,210	ox.
1021	0,979	752	73,8	274,8	477,2	0,601	— 0,221	lég. ox.
1021	0,979	752	73,3	269,1	482,9	0,558	— 0,253	red.
1021	0,979	746,9	71,8	252,4	494,5	0,520	— 0,289	red.
1021	0,979	746,8	72,2	256,8	490,0	0,515	— 0,283	red.
1021	0,979	749,4	71,8	252,4	497,0	0,508	— 0,294	red.
925	1,081	746,5	73,4	270,2	476,3	0,570	— 0,244	ox.
925	1,081	749,4	73,4	270,2	479,2	0,564	— 0,248	ox.
925	1,081	749	73,2	268	481	0,558	— 0,253	ox.
925	1,081	744,5	71,8	252,4	492,1	0,514	— 0,289	ox.
925	1,081	750	71,2	246	504	0,488	— 0,311	ox.
925	1,081	745,9	70,2	235,7	510,2	0,462	— 0,335	lég. red.
925	1,081	749,2	69,6	229,7	519,5	0,441	— 0,355	red.
925	1,081	750	68,4	218	532	0,410	— 0,387	red.
874	1,144	750	75,1	290,3	459,7	0,639	— 0,194	ox.
874	1,144	743,5	70	233,7	509,8	0,458	— 0,339	ox.
874	1,144	744,2	67,4	208,6	535,6	0,389	— 0,410	lég. ox.
874	1,144	750	67	204,9	545,1	0,376	— 0,424	red.
874	1,144	744,2	66,4	199,5	544,7	0,367	— 0,435	red.
874	1,144	749,4	65,2	189,2	560,2	0,338	— 0,471	red.
874	1,144	749,3	63,1	172,1	577,2	0,298	— 0,525	red.
874	1,144	751,5	61	156,4	595,1	0,263	— 0,580	red.

CONCLUSION POUR L'ÉQUILIBRE ÉTUDIÉ

T (°K)	1050	1021	925	874
$10^3 T^{-1}$ (°K)	0,952	0,979	1,081	1,144
Kp	0,660	0,590	0,480	0,390
Log ₁₀ Kp	— 0,180	— 0,230	— 0,320	— 0,410

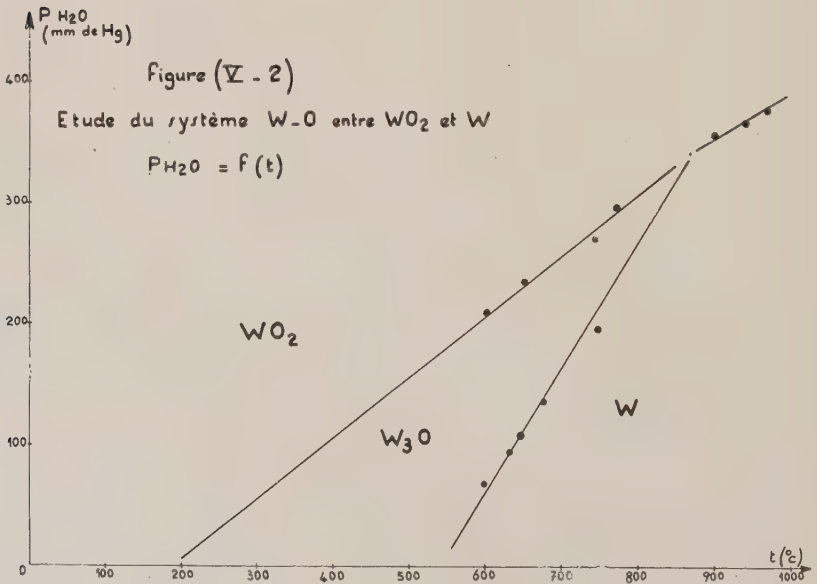
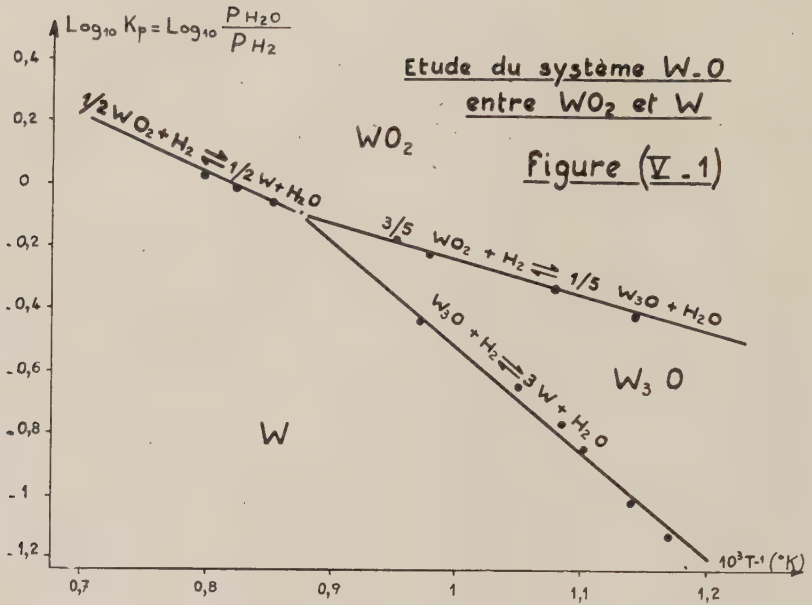
Pour chacun des équilibres I, II, III, la courbe représentant les variations de $\log K_p = \log P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ en fonction de $1/T$ est une droite. Ces trois droites fixent les limites des domaines de stabilité de W, W_3O et WO_2 en fonction de la température et du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ (figure V-1).

Pour étudier la stabilité de la phase W_3O nous avons porté sur la figure (V-2) la pression de vapeur d'eau en fonction de la température. Il apparaît clairement d'après ce diagramme, qu'à la température ambiante, quelle que soit la pression de vapeur d'eau, la phase W_3O n'est pas stable : la phase W_3O doit se dismuter en l'oxyde WO_2 et en tungstène métallique.

L'élaboration de la structure de la phase W_3O exige une étude par diffraction X réalisée sur la substance placée dans ses conditions de stabilité, c'est-à-dire à la température et sous la pression de vapeur d'eau données par la figure (V-2).

Nous n'avons malheureusement pas eu à notre disposition l'appareillage nécessaire à cette étude et nous n'avons pu déterminer cette structure. Nous avons étudié la phase W_3O par diffraction X à température ambiante. Le spectre Debye-Scherrer montre les raies de WO_2 et W (voir planche du chapitre II).

Rappelons que HÄGG et SCHÖNBERG (8) ont étudié cette structure dans une chambre à haute température et ont constaté la décomposition en WO_2 et W aux températures supérieures à 700°C ce qui est sensiblement en accord avec les résultats donnés à la figure (V-2). La phase fut préparée par ces auteurs par une méthode de frittage comme nous l'avons indiqué précédemment. Nos travaux mettent en évidence la phase W_3O par une méthode thermochimique.



CALCULS

Nous utilisons pour les calculs :

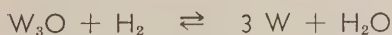
— la chaleur spécifique molaire et la chaleur de formation à pression constante déterminées directement au calorimètre pour WO_2 .

— les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante fournies par la littérature (10) pour l'hydrogène, la vapeur d'eau et le tungstène.

— les enthalpies de formation et entropies standards trouvées dans la littérature (11) pour H_2O (vap), H_2 et W.

— la chaleur spécifique molaire à pression constante déterminée par la règle approximative de KOPP pour W_3O . Du fait de l'instabilité de cette phase nous n'avons pu, en effet, déterminer sa chaleur spécifique molaire à pression constante par mesure directe au calorimètre comme pour les autres oxydes de tungstène.

1°) Equilibre II :



Les calculs thermodynamiques nous ont donné :

$$\Delta C_p = -5,55 + 4,06 \cdot 10^{-3}T - 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-2}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 - 5,55 T + 2,03 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{5,55}{T} + 2,03 \cdot 10^{-3} + 0,04 \cdot 10^{-5}T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 5,55 \ln T - 2,03 \cdot 10^{-3}T + 0,02 \cdot 10^{-5}T^{-2} + C$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = -R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p = 5,55 \ln T + 2,03 \cdot 10^{-3} T - 0,02 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = + 18,9 \text{ kcal.} \quad C = - 52,8$$

On en déduit pour l'équilibre étudié :

$$\Delta H_{298}^0 = 17,4 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^0 = 12,4 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^0 = 16,9 \text{ u.e.s.}$$

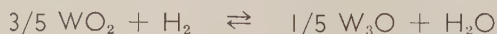
D'où l'enthalpie de formation normale et l'entropie normale de W_3O :

$$\Delta H_{298}^0 = - 75,2 \text{ kcal.} \quad S_{298}^0 = 21 \text{ u.e.s.}$$

Alors que la mesure directe donne :

$$\Delta H_{298}^0 = - 76,1 \text{ kcal.}$$

2°) Equilibre III :



Les calculs thermodynamiques nous ont donné :

$$\Delta C_p = - 3,07 + 1,78 \cdot 10^{-3} T - 0,04 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 - 3,07 T + 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,04 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{3,07}{T} + 0,89 \cdot 10^{-3} + 0,04 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_0}{T} + 3,07 \ln T - 0,89 \cdot 10^{-3} T + 0,02 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -R \ln K_p$$

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = -R \ln K_p - 3,07 \ln T + 0,89 \cdot 10^{-3} T - 0,02 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Le tracé de la droite $\Sigma = f(1/T)$ permet de déterminer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = + 7,6 \text{ kcal.} \quad C = - 26,8$$

On déduit, pour l'équilibre étudié :

$$\Delta H_{298}^\circ = 6,8 \text{ kcal.} \quad \Delta G_{298}^\circ = 4,8 \text{ kcal.} \quad \Delta S_{298}^\circ = 6,8 \text{ u.e.s.}$$

D'où l'enthalpie normale de formation et l'entropie normale de W_3O :

$$\Delta H_{298}^\circ = - 76 \text{ kcal.} \quad S_{298}^\circ = 19 \text{ u.s.e.}$$

Rappelons que la mesure directe nous a donné :

$$\Delta H_{298}^\circ = - 76,1 \text{ kcal.}$$

Détermination du « point triple ».

Nous avons calculé la température exacte du « point triple ». Pour ce point nous avons écrit que pour chacun des trois équi-

libres l'expression de $\frac{\Delta G_T^\circ}{T}$ a même valeur. La température correspondant au point invariant a été trouvée égale à 873 °C.

BIBLIOGRAPHIE

1. HARTMAN, EBERT et BRETSCHNEIDER, — Z. Anorg. Chem., 1931, **198**, p. 127.
2. M.G. CHARLTON, — Nature (Londres), 1952, **169**, p. 109.

3. M.G. CHARLTON. — *Nature* (Londres), 1954, **174**, p. 703.
 4. M.G. CHARLTON et G.L. DAVIS. — *Nature* (Londres), 1955, **175**, p. 131.
 5. A.J. HEGEDÜS, T. MILLNER, J. NEUGEBAUER et K. SASVARI. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1955, **281**, p. 64.
 6. T. MILLNER, A.J. HEGEDÜS, K. SASVARI et J. NEUGEBAUER. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1957, **289**, p. 288.
 7. J. NEUGEBAUER, A.J. HEGEDÜS et T. MILLNER. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1958, **293**, p. 247.
 8. HÄGG et SCHÖNBERG. — *Acta Cryst.*, 1954, **7**, p. 351.
 9. L.C. DUFOUR et P. BARRET. — *Comptes Rendus*, 1962, **254**, p. 3682.
 10. O. KUBASCHEWSKI et EVANS. — *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958.
 11. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. National Bureau of Standards, Washington, Circular n° 500, 1961.
-

CHAPITRE VI

CONCLUSION

— Les nombreuses études structurales par diffraction X des produits de réduction de l'anhydride tungstique ont permis de conclure de manière concordante à l'existence des oxydes suivants : WO_3 ; $\text{WO}_{2,90}$ (formule brute) ou $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$; $\text{WO}_{2,72}$ (formule brute) ou $\text{WO}_{18}\text{O}_{49}$ et WO_2 .

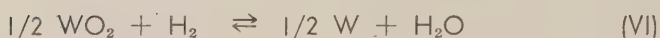
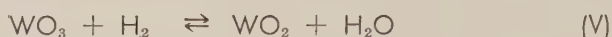
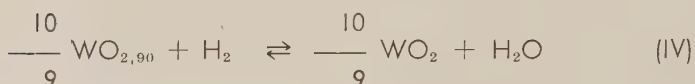
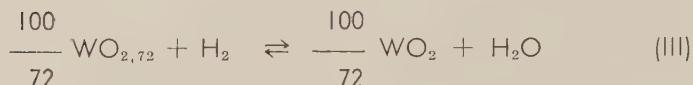
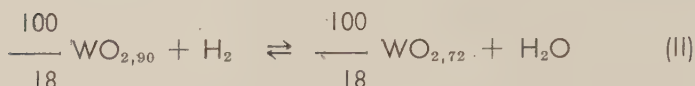
— Nous avons élaboré ces différentes phases et nous les avons identifiées par une étude structurale par diffraction X.

— En plus de ces oxydes de tungstène, déjà connus, nous avons mis en évidence une nouvelle phase entre le tungstène métal et l'oxyde WO_2 : la phase W_3O . Nous avons montré que pour la pression de vapeur d'eau régnant à la température ambiante cette phase est instable dans ces conditions.

— Les chaleurs spécifiques molaires à pression constante et les enthalpies de formation standard ont été déterminées par calorimétrie pour les différentes phases.

— Nous avons comparé les valeurs mesurées des enthalpies de formation standard aux valeurs calculées à partir des équilibres des oxydes de tungstène avec l'hydrogène et la vapeur d'eau.

— Nous avons été amenés à étudier les équilibres suivants :



Pour chacun de ces équilibres, la courbe représentant les variations de $\log K_p = \log P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$ en fonction de $1/T$ est une droite. Ces huit droites fixent les limites des domaines d'existence des différentes phases en fonction de la température et du rapport $P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2)$, figure (VI-1).

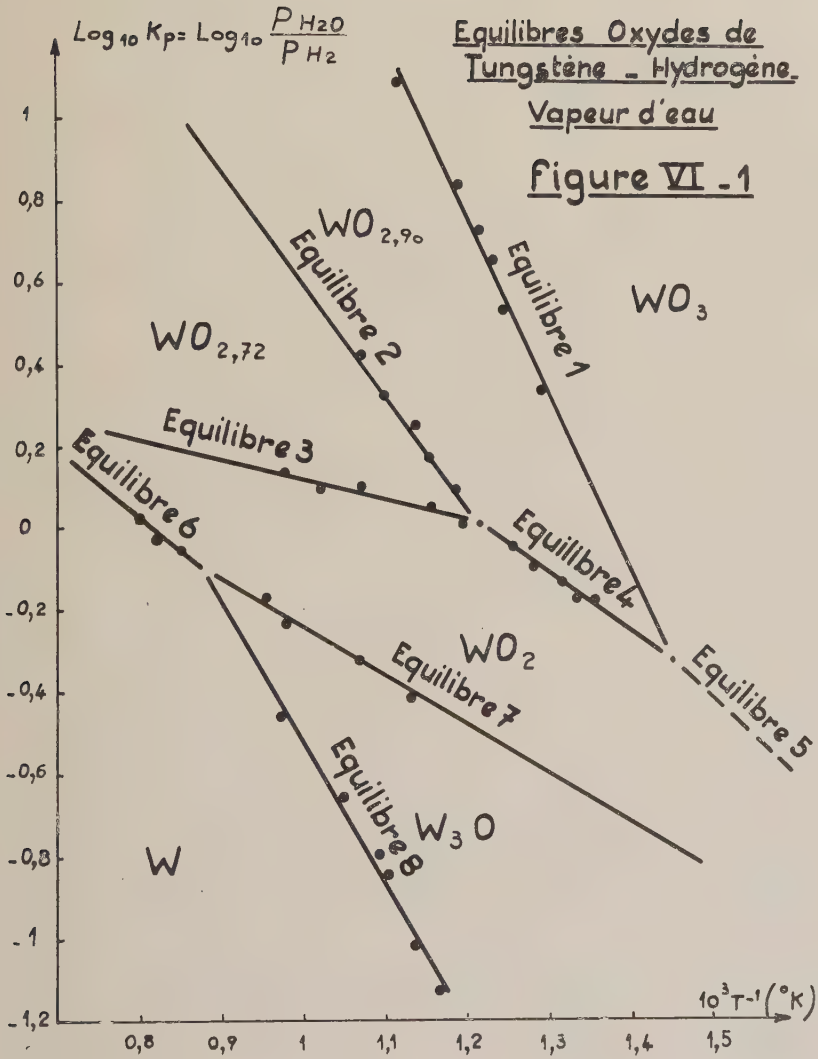
Nous avons calculé les températures correspondant aux trois « points triples » et nous avons trouvé :

— 545 °C pour le point correspondant à l'équilibre entre $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$, WO_2 ;

— 443 °C pour celui correspondant à l'équilibre entre WO_3 , $\text{WO}_{2,90}$, WO_2 ;

— 873 °C pour celui correspondant à l'équilibre entre WO_2 , W_3O et W .

Nous indiquons dans le tableau figurant sur la page 88, les valeurs des chaleurs spécifiques molaires à pression constante et les enthalpies de formation standard et entropies standard déterminées au cours de ce travail pour les différents oxydes de tungstène.



Phases	Chaleurs spécifiques molaires à pression constante déterminées au calorimètre (calories/degé - mole)		Enthalpies de formation standard déterminées au calorimètre (kilocalories par mole)	Enthalpies de formation standard calculées à partir des équilibres (kilocalories par mole)	Entropies standard calculées à partir des équilibres (u.e.s.)
WO ₃ (α)	19,72 + 9,20.10 ⁻³ T	— 2,70.10 ⁵ T ⁻²	— 201,0		
WO _{2,90}	19,9 + 2,34.10 ⁻³ T	— 2,72.10 ⁵ T ⁻²	— 192,4	— 191	24
WO _{2,72}	18,51 + 3,18.10 ⁻³ T	— 2,54.10 ⁵ T ⁻²	— 179,1	— 178	24,7
WO ₂	15,47 + 3,60.10 ⁻³ T	— 2,75.10 ⁵ T ⁻²	— 135,7	— 134	18
W ₃ O			— 76,1	— 75,2	21

NOTATIONS

C_p	Chaleur spécifique molaire à pression constante d'une substance.
E	Equivalent en eau (calorimètre et accessoires).
ΔG_T°	Variation d'énergie libre, standard à la température T . Lorsque $T = 298^\circ\text{K}$, notation : ΔG_{298}° (variation d'énergie libre standard).
ΔH_0	Variation d'enthalpie au zéro absolu.
ΔH_T°	Variation d'enthalpie standard à la température T . Lorsque $T = 298^\circ\text{K}$, notation : ΔH_{298}° (variation d'enthalpie standard).
K_p	Constante d'équilibre en fonction des pressions partielles.
P	Pression atmosphérique.
$P(\text{H}_2\text{O})$	Pression partielle de vapeur d'eau.
$P(\text{H}_2)$	Pression partielle d'hydrogène.
P_o	Pouvoir calorifique d'une substance.
Q^o_p	Chaleur de formation d'un oxyde de tungstène à 298°K à pression constante.
Q^o_v	Chaleur de formation d'un oxyde de tungstène à 298°K à volume constant.
q^o_p	Chaleur d'oxydation à 298°K à pression constante d'un oxyde de tungstène en l'oxyde WO_3 .
q^o_v	Chaleur d'oxydation à 298°K à volume constant d'un oxyde de tungstène en l'oxyde WO_3 .
S_{298}°	Entropie standard de la substance.
ΔS_T°	Variation d'entropie à la température T . Lorsque $T = 298^\circ\text{K}$, notation : ΔS_{298}° (variation d'entropie standard).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ANALYSE PAR ACTIVATION

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTE
CH. EYRAUD
S. TEICHNER
J. BOUSQUET

Vu et approuvé :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le Permis d'imprimer :

LYON, le 13 Février 1965

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	13
Bibliographie	14
CHAPITRE I. — Elaboration des oxydes de tungstène. Principe de la détermination des constantes thermodynamiques de ces oxydes	17
Variance du système	17
Appareillage	18
Méthode de mesure - Calculs	21
Bibliographie	22
CHAPITRE II. — Analyse des oxydes de tungstène	23
Détermination des formules et des structures	23
Analyse pondérale, Analyse par diffraction X, Résultats	24
Conclusion	25
Bibliographie	29
CHAPITRE III. — Mesures calorimétriques de constantes thermochimi- ques des oxydes de tungstène	31
A) Détermination des chaleurs spécifiques molaires à pression const- ante des oxydes de tungstène	31
Appareillage, Mode opératoire	32
Calculs	33
Applications	37
Bibliographie	41

B) Détermination des chaleurs de formation des oxydes de tungstène par calorimétrie	41
Description du calorimètre	41
Préparation de l'essai et mesures	42
Calculs. Résultats	44
Conclusion	51
CHAPITRE IV. — Etude du système tungstène-oxygène entre l'anhydride tungstique WO_3 et l'oxyde WO_2	53
A. Introduction	53
B. Etude de l'équilibre $10\ WO_3 + H_2 \rightleftharpoons 10\ WO_{2,90} + H_2O$	54
C. Etude de l'équilibre $100/18\ WO_{2,90} + H_2 \rightleftharpoons 100/18\ WO_{2,72} + H_2O$	58
D. Etude de l'équilibre $100/72\ WO_{2,72} + H_2 \rightleftharpoons 100/72\ WO_2 + H_2O$	61
E. Etude de l'équilibre $10/9\ WO_{2,90} + H_2 \rightleftharpoons 10/9\ WO_2 + H_2O$	64
F. Etude du système W-O aux températures inférieures à 440°C Détermination de deux « Points triples ». Conclusion	67
Bibliographie	69
CHAPITRE V. — Etude de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de tungstène WO_2	71
A. Etude de l'équilibre $1/2\ WO_2 + H_2 \rightleftharpoons 1/2\ W + H_2O$	72
B. Etude du système W-O entre WO_2 et W aux températures inférieures à 870°C	81
Calculs	81
Détermination du « point triple »	83
Bibliographie	83
CHAPITRE VI. — Conclusion	85
NOTATIONS	89

